

STRUKTUR, OPTISCHES VERHALTEN UND
EXZITONENTRANSPORTEIGENSCHAFTEN VON
AUFGEDAMPFTEN TETRAZENSCHICHTEN

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

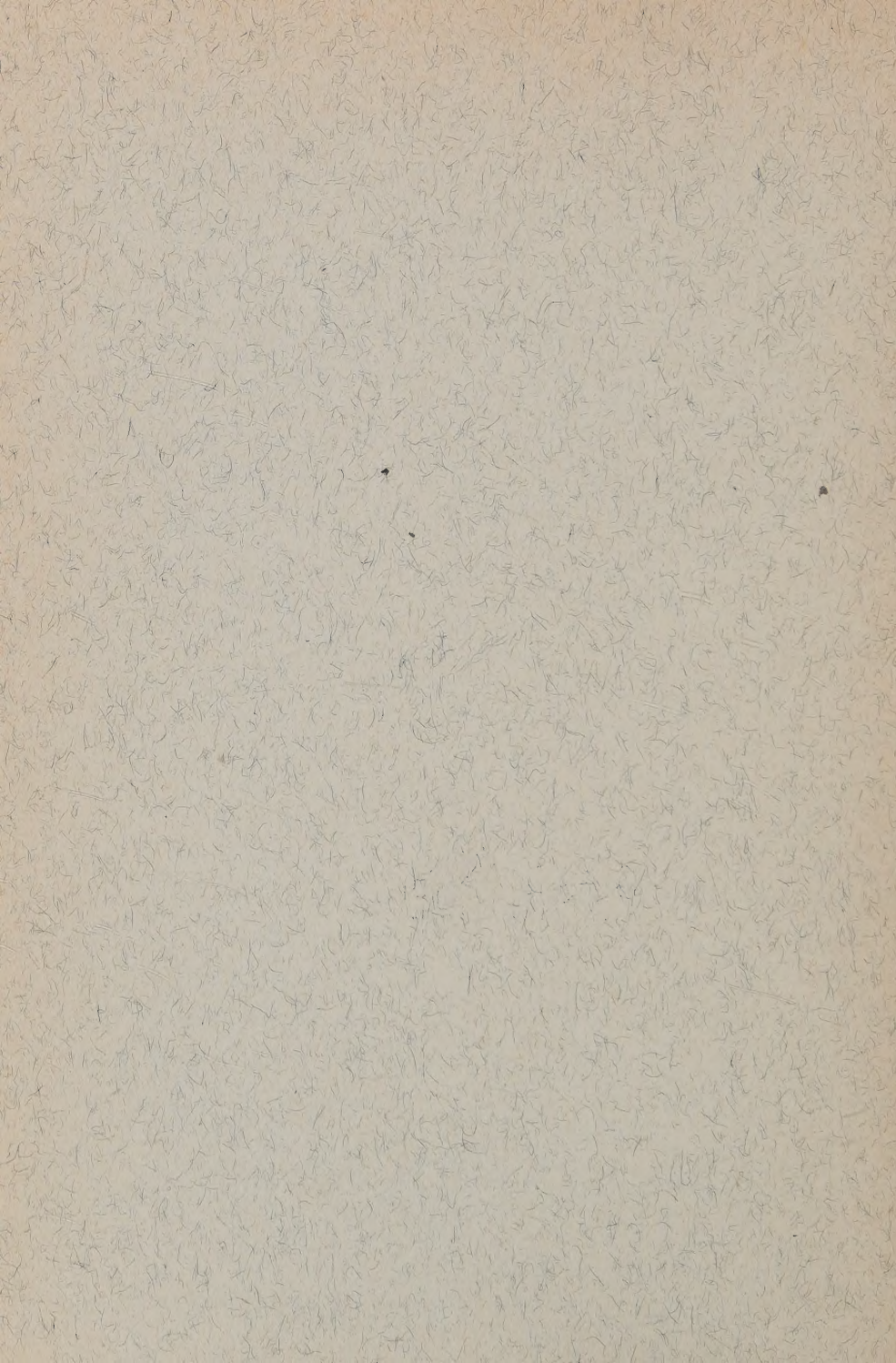
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WILFRIED HOFBERGER
aus München

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



STRUKTUR, OPTISCHES VERHALTEN UND
EXZITONENTRANSPORTEIGENSCHAFTEN VON
AUFGEDAMPFTEN TETRAZENSCHICHTEN

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

WILFRIED HOFBERGER
aus München

Marburg/Lahn 1975



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 24. Juni 1975
Tag der mündlichen Prüfung am 25. Juni 1975
Berichterstatter: Prof.Dr.H.Bäßler
Mitberichterstatter: Prof.Dr.F.Hensel

<u>Inhalt</u>	Seite
I. <u>Einleitung</u>	1
II. <u>Experimentelles</u>	
1. Herstellung der Schichten	4
2. Absorptionsmessung an kalt aufgedampf-	8
ten Schichten	
3. Bestimmung des Einflusses von Beugungs-	9
erscheinungen auf die Absorptionsspektren	
der Schichten	
4. Beobachtung im Polarisationsmikroskop	11
5. Fotostromaktionsspektren	11
6. Messung der Abklingdauer des Fotostroms	12
7. Elektronenmikroskopische Untersuchung	13
der Schichten	
III. <u>Die Struktur der Schichten</u>	
A. Polykristalline Schichten	
1. Kristallstruktur von Tetrazen-	15
Einkristallen	
2. Struktur der Kristallite von Aufdampf-	17
schichten	
3. Phasenübergang von kristallinem Tetrazen	19
4. Aufbau der polykristallinen Schichten	22
5. Entstehung der orientierten Struktur	25
B. Amorphe Schichten	
1. Experimentelle Ergebnisse	29

	Seite
2. Diskussion der amorphen Struktur von Tetrazen	34
3. Übersicht über die Schichtstrukturen in Abhängigkeit von den Substrattempera- turen während des Aufdampfens	39
IV. <u>Optische Eigenschaften der polykristal- linen Aufdampfschichten</u>	
1. Optische Eigenschaften von Tetrazen- Einkristallen	40
2. Absorptionsverhalten in unpolarisiertem Licht	43
3. Lichtbeugung	58
V. <u>Diffusion von Tripletexzitonen in amorphem Tetrazen</u>	
1. Beschreibung des Verfahrens	69
2. Einfluß von Raumladung auf Fotostrom- aktionsspektren	71
3. Ergebnisse	76
4. Vergleich der Diffusion von Triplet- exzitonen in kristallinem und amorphem Tetrazen	81
Literaturverzeichnis	85

I. Einleitung

Die Untersuchungen von Transporteigenschaften nichtgeordneter, organischer Festkörper sind, auch in Hinblick auf biologische Systeme, in letzter Zeit intensiviert worden. Dabei sind hauptsächlich die Eigenschaften des Ladungsträgertransports, vor allem in Polymeren und aliphatischen Gläsern ¹⁾, untersucht worden.

Über den Transport von Anregungsenergie, in Form von Exzitonendiffusion gibt es dagegen wenig Messungen an ungeordneten Strukturen. Die dabei hauptsächlich untersuchte Substanz ist Benzophenon, das durch Abschrecken aus der Schmelze einen glasartigen Zustand bildet. Es wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Energieübertragung durch $n\pi^*$ -Tripletexzitonen beim Übergang vom Einkristall zum Glas um mindestens drei Größenordnungen abnimmt ^{2, 3)}. Die Ursache kann jedoch nicht nur im Verlassen der translatorischen Gitterperiodizität gesehen werden, sondern vielmehr in der Erzeugung von Haftstellen, die auch durch die Verdrehung der beiden Phenylgruppen eines Moleküls entstehen können, und sterisch ungünstiger gegenseitiger Moleküllagen, die den Austausch der innerhalb des Moleküls lokalisierten Anregungsenergie erschweren.

Es war deshalb das Ziel dieser Arbeit, den Einfluß der ungeordneten Struktur an einem System zu untersuchen, bei dem die oben erwähnten, störenden Nebenerscheinungen

nicht, oder zumindest in geringerem Maß auftreten. Dazu sollte ein einfach aufgebautes aromatisches Molekül wie Tetrazen, bei dem die Anregungsenergie des π -Elektronensystems über das ganze Molekül verteilt ist, gut geeignet sein. Außerdem zeigen bei niedrigen Substrattemperaturen im Vakuum aufgedampfte Tetrazenschichten ein glasartiges Aussehen, das auf eine amorphe Struktur schließen läßt.

Die Frage ob eine amorphe Modifikation, die auch bei Zimmertemperatur stabil ist, vorliegt, sollte zunächst durch vergleichende Absorptionsmessungen an Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft wurden, geklärt werden. Dünne Aufdampfschichten, die verhältnismäßig einfach reproduzierbar hergestellt werden können, hatten sich schon als Mittel gezeigt, Festkörperabsorptionsspektren zu erhalten ^{4, 5}), besonders dann, wenn die Züchtung von entsprechend dünnen Einkristallen nur sehr schwer oder überhaupt nicht möglich war.

Spektrale Unterschiede zwischen Einkristallen und Aufdampfschichten wurden im allgemeinen als Folge von Veränderungen der Struktur, und damit der elektronischen Eigenschaften angesehen. Die Interpretation der mit einem Spektralfotometer gewonnenen Absorptionsspektren führte deshalb zunächst zu dem Schluß, daß die Schichten in fast allen Fällen aus einer Mischung mehrerer Modifikationen bestünden. Eine sehr ähnliche Vorstellung vom Aufbau der

Schichten, die von den gleichen experimentellen Ergebnissen ausgeht, wurde auch kürzlich veröffentlicht ⁶⁾.

Schließlich konnte jedoch festgestellt werden, daß polykristalline Tetrazenschichten stark wellenlängenabhängige Beugungserscheinungen im Bereich des O-O-Übergangs der p-Bande verursachen, die bei der Verwendung der üblichen Spektralfotometer zu scheinbaren Absorptionsbanden führen. Nach der Korrektur dieser Verfälschungen blieben weiterhin starke Unterschiede zu den bekannten Einkristallspektren vorhanden, die schließlich auf die Absorption von unpolarisiertem Licht in Zusammenhang mit dem Schichtaufbau zurückgeführt werden konnte. Die meisten veröffentlichten Spektren polykristalliner Tetrazenschichten ^{6 - 11)} sind durch diese rein optischen Effekte verfälscht, was neben der Angabe falscher Bandenlagen und -Stärken auch zu nicht stichhaltigen Interpretationen geführt hat.

Erst nach Klärung der optischen Eigenschaften der Schichten war eine Charakterisierung der Strukturen in Abhängigkeit von den Aufdampfbedingungen, unterstützt durch Elektronenbeugungsmessungen, möglich. An der bei Zimmertemperatur stabilen amorphen Modifikation von Tetrazen konnten schließlich die Messungen zur Diffusion der Tripletexzitationen durchgeführt werden.

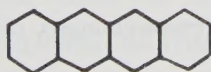


Abb.1 : Tetrazen

II. Experimentelles

II.1. Herstellung der Schichten

Als Ausgangsmaterial diente Tetrazen (Naphtacene) der Firma Princeton Organics (Reinheitsgrad 99.95 %). Es wurde kein Versuch einer weiteren Reinigung unternommen, da störende Verunreinigungen selbst in Fluoreszenzmessungen nicht festgestellt werden konnten¹²⁾. Die Aufdampfvorrichtung ist in Abb.2 skizziert. Das Hochvakuum wurde von einer Öldiffusionspumpe mit zwei wassergekühlten Dampfsperren erzeugt. Wasser- und Öldampfpartialdruck wurden mit einer Stickstoffkühlfalle reduziert. Das beste erreichbare Vakuum betrug ca. 3×10^{-6} mbar. Während des Aufdampfens von Tetrazen wurde ein Druck von ca. 5×10^{-6} mbar eingehalten. Das Substrat wurde, um einen guten Wärmeübergang zu gewährleisten, mit Siliconfett auf den kupfernen Kühlfinger gekittet. Dieser war zusammen mit der Kühlfalle für flüssigen Stickstoff drehbar aufgehängt, so daß die Probe sofort nach der Herstellung durch ein seitlich am Rezipienten angebrachtes Fenster beleuchtet werden konnte.

Mit Hilfe einer drehbaren Blende und zwei Aufdampfquellen war es möglich, in einem Arbeitsgang Sandwich-Anordnungen, Metall-Tetrazen-Metall, herzustellen. Beide Metallelektroden erhielten während des Aufdampfens Kontakt zu Messzuleitungen, so daß Strommessungen möglich waren,

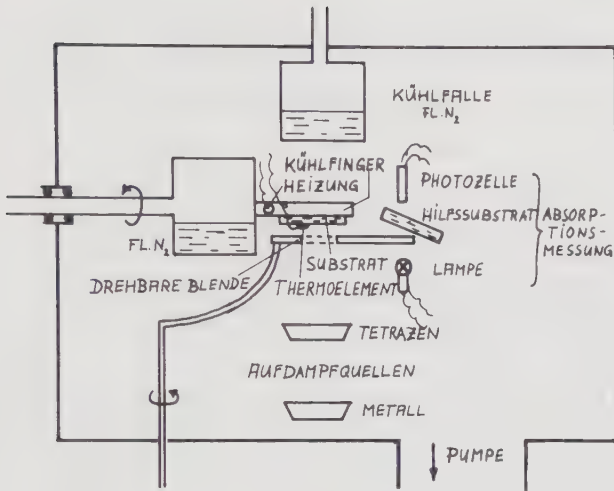


Abb.2 : Aufdampfanlage

ohne die Probe an die Atmosphäre zu bringen. Die Transparenz der Metallelektroden wurde durch die Messung der Absorption eines gleichzeitig bedampften Hilfssubstrats während des Aufdampfens bestimmt.

Die Bestimmung der Substrattemperatur geschah mit einem dünnen Thermoelement, das auf die Substratoberfläche in der Nähe der Aufdampfschicht gekittet war. Die Thermospannung (Referenz: fl. N_2 , 77 K) wurde nach Verstärkung und Linearisierung auf einen Wert von 1 mV/K gebracht. Nach Addition von 77 mV konnte die Temperatur in Kelvin angezeigt werden. Durch Vergleich von Thermospannung und einer Referenzspannung wurde die Substrateheizung so geregelt, daß sich einstellbare Substrattemperaturen zwischen

ca. 90 K und Zimmertemperatur ergaben. Wurde die Referenzspannung durch ein Motorpotentiometer erzeugt, konnte ein zeitlich linearer Anstieg der Substrattemperatur erreicht werden, wie er für die Messung thermisch stimulierter Ströme benötigt wird.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen müssen die Filme auf Substrate, die für den Elektronenstrahl transparent sind, aufgedampft werden. Diesen Zweck erfüllen dünne Formvar-Filme (Dicke 50 nm), die auf sehr feine, in der Elektronenmikroskopie gebräuchliche Kupfernetze (Durchmesser: 3mm, Maschenweite ca. 100 μ m) aufgezogen werden. Da diese Formvar-Filme äußerst empfindlich sind, ist es unmöglich sie in thermischen Kontakt mit der Unterlage zu bringen, ohne sie zu zerstören oder zu verunreinigen. Nachdem die Wärmeleitung längs des Formvars als äußerst gering angesehen werden muß, wird sich die Substrattemperatur während des Aufdampfens nur auf Grund des Gleichgewichts zwischen der durch die Dampfmoleküle zugeführten und der durch Strahlung abgeführten Wärmeleistung einstellen. Die sich einstellende Temperaturdifferenz zwischen Substrat und Umgebung ergibt sich nach dem

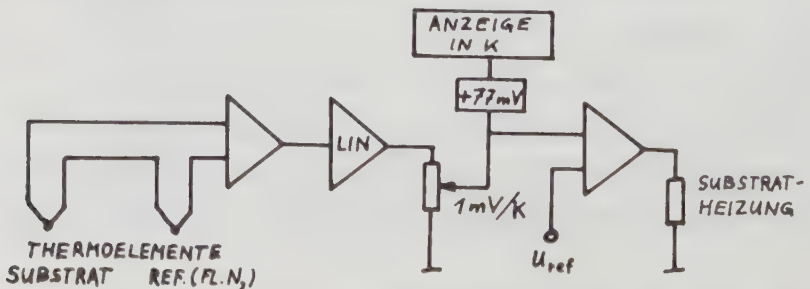


Abb.3: Blockschaltbild der Temperaturmessung und -Regelung

Stefan-Boltzmann'schen Strahlungsgesetz:

$$\Delta S = \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad . \quad (1)$$

ΔS : zugeführte Leistung, T_1 : Substrattemperatur,

T_2 : Strahlungstemperatur der Umgebung.

$\sigma = 5.67 \times 10^{-5} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$ für den schwarzen Strahler. Die Aufdampfrate betrug etwa 100 nm/min. Das bedeutet, daß etwa 5×10^{14} Moleküle pro Sekunde auf einen Quadratzentimeter Substratfläche auftreffen. Nimmt man die Energie der Moleküle entsprechend einer Temperatur von 500 K an, dann ergibt sich ΔS etwa zu $50 \text{ erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Bei einer Umgebungstemperatur von 80 K ergibt sich nach Gl. (1) eine Erhöhung der Substrattemperatur um nur 0.3 K ; setzt man für σ nur 1/10 des Wertes für den schwarzen Strahler, erhöht sie sich um etwa 2 K . Bei höheren Umgebungstemperaturen nimmt diese Temperaturdifferenz natürlich noch sehr stark ab. Damit ist gezeigt, daß die Substratkühlung durch Wärmestrahlung vollkommen ausreicht, um die durch den Dampf zugeführte Wärmeleistung abzuführen.

Um eine konstante Strahlungstemperatur einzustellen, wurden die mit Formvar beschichteten Kupfernetzchen von einem Strahlungsschild aus Kupfer mit mehreren Lochblenden in Richtung der Verdampfungsquelle umgeben, das die selbe Temperatur wie der Kühlfinger annahm. Die Erwärmung am Ort des Substrats auf Grund der Wärmestrahlung

des Verdampfungsschiffchens wurde mit einem frei aufgehängten Thermoelement nachgeprüft. Sie war in jedem Fall kleiner als 10 K .

II.2. Absorptionsmessung an kalt aufgedampften Schichten

Um die Absorption von Schichten, die bei niedrigen Temperaturen aufgedampft wurden, mit einem Spektralfotometer (Cary 17) zu messen, ohne die Schichten über eine Umwandlungstemperatur, die zwischen 170 und 200 K liegt, zu erwärmen, wurde folgendes Verfahren angewandt: Der Kühlfinger, der eine Bohrung für den Durchgang des Meßstrahles erhielt, wurde auf der Seite des Stickstoffgefäßes mit einer Gewindescheibe versehen, auf die eine mit Fenstern versehene Plexiglashülse aufgeschraubt werden konnte, die Kühlfinger und Substrat luftdicht umschloß.

Nach dem Aufdampfen der Schicht wurde der Rezipient mit trockenem Stickstoff geflutet und die weiterhin gekühlte Probenhalterung innerhalb einer Plastikhülle ausgebaut und mit der Plexiglashülse versehen. Damit war die gekühlte Schicht vor Vereisung und starker Erwärmung geschützt. Kühlfinger und Stickstoffgefäß wurden mit einer Styropor-isolation umgeben und vertikal in den Probenraum des Spektrometers gebracht. Das Vereisen der Fenster der Plexiglashülse wurde durch Anblasen mit trockenem Stickstoff verhindert. Zwischen Aufdampfen und Messung erwärmte sich die Substratoberfläche auf maximal 150 K .

II.3. Bestimmung des Einflusses von Beugungserscheinungen auf die Absorptionsspektren der Schichten

Absorptionsmessungen wurden im sichtbaren Spektralbereich (p-Bande von Tetrazen) mit einem Spektrofotometer des Typs Cary 17 durchgeführt. Dieses und ähnliche Geräte haben innerhalb des Küvettenraumes eine fast parallele Führung des monochromatischen Lichtstrahles. Dadurch können einerseits lange Küvetten verwendet werden, zum anderen kann der Öffnungswinkel des Detektors sehr klein gehalten werden, so daß störendes Fluoreszenzlicht fast nicht nachgewiesen wird. Wird jedoch Licht nur geringfügig aus dem Strahlengang gestreut oder gebeugt, gelangt es ebenfalls nicht auf den Detektor, was zur Registrierung einer scheinbaren Absorption führt.

Um den Einfluß dieser Scheinabsorption zu erkennen, wurde bei einigen Messungen hinter die Probe eine Sammellinse so eingebaut, daß sie die Probenoberfläche auf den Detektor abbildete. Das in einen gewissen, noch relativ geringen Raumwinkel gestreute Licht wurde nun zusammen mit dem direkt transmittierten Strahl registriert, was eine erste Korrektur der Spektren erbrachte. Wurde der nicht gestreute Strahl durch etwas Klebeband in der Mitte der Sammellinse aufgefangen, so wurde nur Streulicht registriert und seine spektrale Verteilung konnte aufgenommen werden.

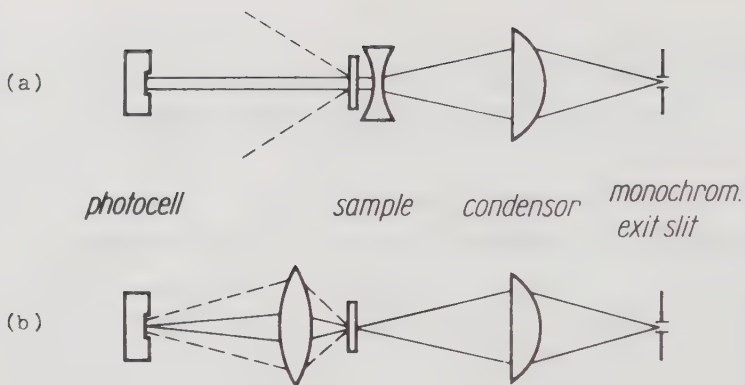


Abb.4 : Anordnungen für Absorptionsmessung. Abgebeugtes Licht wird in Anordnung (a) nicht nachgewiesen, während es in (b) zum größten Teil auf den Detektor fokussiert wird.

Zur vollständigen Registrierung des Einflusses von Lichtstreuung auf die Absorptionsspektren wurden die zwei Anordnungen der Abb.4 verwendet. In (a) ist im Prinzip der Strahlengang des Spektralfotometers nachgebildet. Das Streulicht, angedeutet durch den gestrichelt gezeichneten Kegel, wird in (a) kaum, in(b) fast vollständig von der Fotozelle registriert. (Monochromator : Bausch und Lomb, "high intensity"). Durch Messung der Intensität mit und ohne Probe konnten die Extinktionen, korrigiert auf die Intensität der Lampe und die Fotozellenempfindlichkeit, berechnet werden.

II.4. Beobachtung im Polarisationsmikroskop

Die polykristalline Struktur und der Rekristallisationsgrad von amorphen Schichten wurden mit einem Polarisationsmikroskop (Leitz, 1942) untersucht. Als Lichtquelle diente der erwähnte Monochromator, da die Struktur nur mit polarisiertem Licht aus dem Absorptionsbereich sichtbar wurde.

II.5. Fotostromaktionsspektren

Die Fotoströme von Metall-Tetrazen-Metall Sandwich-Anordnungen wurden mit einem Elektrometer (Keithley, Modell 602) gemessen. Als Lichtquelle diente der Monochromator (spektrale Halbwertsbreite ca. 6 nm). Er war mit Getriebemotor, Spannungsquelle und Potentiometer versehen, so daß die Spektren direkt auf einem x-y-Schreiber aufgenommen werden konnten. Die Ausgangsleistung des Monochromators wurde mit einem Bolometer (Kipp und Zonen) geeicht. Damit konnten die Fotostromspektren auf konstante Intensität oder konstanten Photonenfluß normiert werden.

Um Raumladungseinflüsse zu vermeiden, erwies es sich als günstig, die Probe gleichzeitig mit einem 5 mW He-Ne-Laser von der Rückseite her zu beleuchten.

II.6. Messung der Abklingdauer des Fotostroms

Es wurden zwei Meßanordnungen verwendet:

a.) Als gepulste Lichtquelle diente ein Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 514 \text{ nm}, 457 \text{ nm}$) mit vorgeschalteter Pockelszelle. Die Lichtintensität wurde durch Graufilter eingestellt (ca. 10 mW). Mit einem Impulsgeber konnten Impulse von variabler Dauer (1 ms bis ca. $5 \mu\text{s}$) und Folgefrequenz (Einzelimpulse bis ca. 100 Hz) erzeugt werden, mit denen nach Verstärkung (ca. 700 V) die Pockelszelle angesteuert wurde. Die entsprechenden Lichtimpulse nach der Pockelszelle zeigten ein Intensitätsverhältnis von besser als $200 : 1$ und eine, durch den Hochspannungsverstärker bestimmte Anstiegs- und Abfallszeit von ca. $4 \mu\text{s}$. Die Strommessung erfolgte durch Messung der Spannung am Widerstand R_A mit einem Oszillografen (Tektronix 7704). Durch Variation von R_A wurde gewährleistet daß die gemessenen Abfallszeiten nicht durch die Zeitkonstante des Meßkreises, bestimmt durch die Probenkapazität ($\sim 1 \text{ nF}$) und R_A , beeinflußt wurde. Die zusätzliche Beleuchtung der Probe mit einem He-Ne-Laser diente wiederum zur Ausleuchtung der Raumladung.

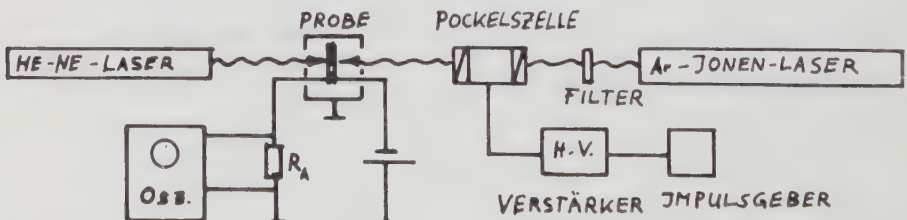


Abb.5 : Anordnung zur Abklingdauermessung des Fotostroms

b.) Bei gleicher Anordnung der Strommessung diente als gepulste Lichtquelle ein Rubin-Laser ($\lambda = 694 \text{ nm}$) mit Q-Switch. Die Pulsbreite betrug etwa 40 ns, die Leistung etwa 20 kW.

II.7. Elektronenmikroskopische Untersuchung der Schichten

Die Messungen wurden am University College of Wales, Edvard Davies Chemical Laboratories, Aberystwyth mit freundlicher Unterstützung von Dr. J.O.Williams an einem Gerät der Firma Phillips, Typ EM 300, durchgeführt.

Als Substrate dienten Formvar-Filme auf Kupfernetzen, die uns von Dr.K.H.Langer (Zentrallaboratorium für Elektronenmikroskopie, Fachbereich Humanmedizin, Universität Marburg) freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden. Die Dicke der Filme wurde mit kleiner 50 nm angegeben. Sie verursachten bei Beugungsaufnahmen nur einen sehr schwachen, nicht strukturierten Untergrund.

Während bei Versuchen von Hardy und Riemer ¹³⁾, Beugungsaufnahmen von Kristalliten der Tetrazenschichten zu erhalten, die Kristallstruktur durch die Energieabgabe des Elektronenstrahls zerstört wurde, ehe fotografische Aufnahmen gemacht werden konnten, war, auf Grund besonderer Technik und Erfahrung, die in Aberystwyth benutzte Strahlintensität so gering, daß die kristalline Struktur einer bestrahlten Stelle erst nach ca. 10 Minuten verschwand.

Die Belichtungszeit zur Herstellung von Aufnahmen betrug dabei nur einige Sekunden, so daß dabei praktisch keine Veränderung der Struktur auftrat.

Sehr nachteilig wirkte sich jedoch die lange Zeit von mindestens 14 Tagen zwischen der Herstellung der Proben in Marburg und der Messung in Aberystwyth besonders auf amorphe Proben aus, die dabei eine rel. starke Rekristallisation erfuhren.

III. Die Struktur der Schichten

III.A. Polykristalline Schichten

III.A.1. Kristallstruktur von Tetrazen-Einkristallen

Die bisher letzten und wohl genauesten Bestimmungen der Kristallstruktur von Tetrazen stammen von Robertson, Sinclair und Trotter¹⁴⁾ und Campbell und Robertson¹⁵⁾. Es ist bemerkenswert, daß Tetrazen die monokline Symmetrie, in der die beiden Vorgänger in der homologen Reihe der Azene, Naphthalin und Anthrazen, kristallisieren, verläßt und ein Gitter von geringerer, trikliner Symmetrie bildet. Der Grund dafür wird darin gesehen, daß die Aufgabe der höheren Symmetrie eine Verringerung des Volumens um ca. 2% und damit einen Gewinn an Gitterenergie ermöglicht.

Die Gitterparameter werden angegeben mit:

$$a = 7.90 \text{ \AA} ; \quad b = 6.04 \text{ \AA} ; \quad c = 13.5 \text{ \AA} .$$

Die Winkel zwischen den Hauptachsen betragen:

$$\alpha = 100.3^{\circ} ; \quad \beta = 113.2^{\circ} ; \quad \gamma = 86.3^{\circ} .$$

Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle. Während bei früheren Strukturuntersuchungen von Hertel und Bergk¹⁶⁾, die ziemlich genau die selben Zelldimensionen erbrachten, eine parallele Lage der Moleküle angenommen wurde, bilden die kurzen Molekülachsen (M-Achsen) nach den neueren Untersuchungen einen Winkel von 49° .

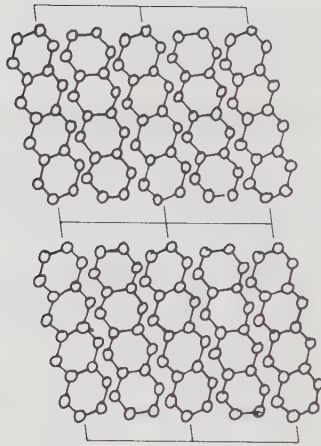


Abb.6a : Molekülanordnung im Tetrazenkristall. Projektion in Richtung der a-Achse.

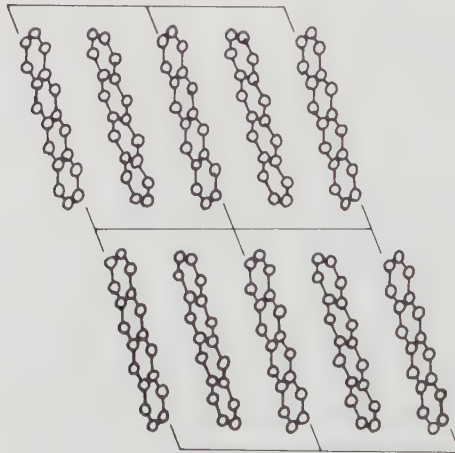
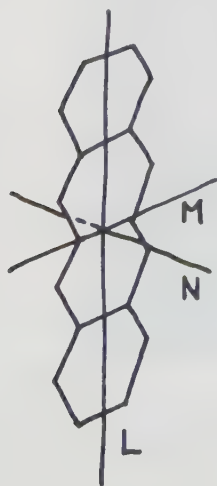


Abb.6b : Projektion in Richtung der b-Achse (nach¹⁴⁾).

Die langen Achsen (L-Achsen) liegen fast parallel (Abweichung: 2.2°). Die Struktur ist also derjenigen von Anthrazen sehr ähnlich. Jeweils zwei Moleküle haben daher eine ähnliche gegenseitige Lage, wie sie auch bei Dimeren von Anthrazen (55° -Dimere) gefunden wurden.

III.A.2. Struktur der Kristallite von Aufdampfschichten

Die Struktur der Kristallite von polykristallinen Schichten, die bei Zimmertemperatur auf Formvar-Filme aufgedampft worden waren, wurde mit Hilfe von Elektronenbeugung untersucht. Dabei wurde das Verfahren der "Kleinflächen Mikrobeugung" angewandt, bei dem der Elektronenstrahl nur auf eine Fläche von ca. $20 \mu\text{m}$ Durchmesser trifft. Befindet sich innerhalb dieser Fläche eine große Zahl von Kristallen, entstehen kreisförmig angeordnete Reflexe, die etwa dem Bild einer Debeye-Scherrer-Aufnahme entsprechen (Abb.8).



Bei den auf Formvar aufgedampften Schichten waren die Kristallitdurchmesser jedoch häufig so groß, daß das Beugungsbild von nur einem Kristallit bestimmt wurde (Abb.9).

Abb.7 : Die Lage der Molekülachsen
von Tetrazen

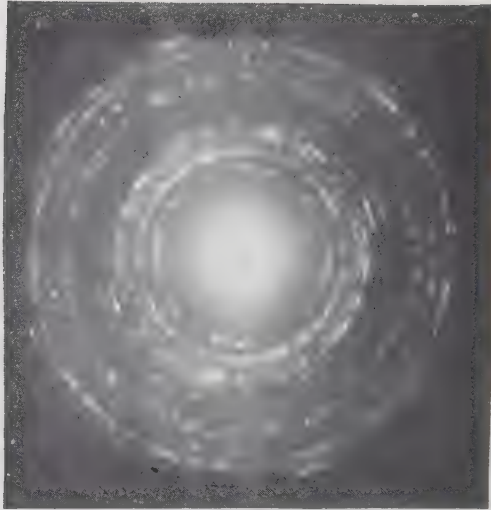


Abb.8 : Elektronenbeugungsaufnahme einer polykristallinen Schicht. Es befindet sich eine Vielzahl von Kristalliten innerhalb der Strahlfläche.



Abb.9 : Beugungsaufnahme, die von einem Kristalliten der polykristallinen Schicht bestimmt wird.

Die Auswertung dieser Aufnahmen ergibt folgende Resultate:

- 1.) a- und b-Achsen Gitterparameter entsprechen den Literaturwerten von Einkristallen.
- 2.) Der Winkel zwischen a- und b-Achse beträgt jedoch nicht 86.3° sondern $\gamma = 90^\circ$. Da dieser rechte Winkel sich bei allen untersuchten Kristalliten bestätigte, kann auf das Vorliegen monokliner Symmetrie, wie im Fall von Anthrazen und Naphthalin, geschlossen werden. Dazu muß jedoch ein weiterer Winkel ebenfalls 90° betragen, was nicht nachgewiesen wurde, da
- 3.) Alle Kristallite mit ihren a-b-Ebenen parallel zur Substratoberfläche liegen, denn es wurden nur zur a-b-Ebene ((001)-Ebene) gehörige Reflexe registriert.
- 4.) Die Tatsache, daß sich Beugungsbilder, die denen von Einkristallen entsprechen, erhalten ließen, zeigt, daß sich an den entsprechenden Stellen nur jeweils ein Kristallit über die gesamte Dicke des Films erstreckt. Wenn mehrere Kristallite innerhalb der vom Elektronenstrahl getroffenen Fläche liegen, kann nicht unterschieden werden, ob sie übereinander oder nebeneinander liegen. Erst Beobachtungen im Polarisationsmikroskop zeigen, daß sich die Schichten aus einer Einzellage von Kristalliten zusammensetzen (siehe III.4.)

III.A.3. Phasenübergang von kristallinem Tetrazen

Beugungsbilder, die bei Kühlung mit flüssigem Helium an dünnen Einkristallen gemacht wurden, ergaben in einem Fall die bekannten a-b-Gitterdimensionen, in einer anderen Messung jedoch ein relativ stark aufgeweitetes Gitter mit

$$a = 9.1 \text{ \AA}^0 ; \quad b = 7.6 \text{ \AA}^0 ; \quad \gamma = 90^\circ .$$

Es ist bekannt, daß Tetrazenkristalle bei Abkühlung einen Phasenübergang erleiden. Von Prikhod'ko und Skorobogat'ko^{17,18)} wurde er zuerst durch eine sprunghafte Zunahme der Davydov-Aufspaltung des O-O-Überganges der niedrigsten elektronischen Anregung von 700 auf 940 cm⁻¹ bei ca. 70 K beobachtet. Spätere Messungen von Vaubel und Bässler¹⁹⁾ zeigten die selbe Unstetigkeit schon bei ca. 200 K. Auch^{*} von Phillpott²⁰⁾ wurde kürzlich eine Umwandlungstemperatur von etwa 180 K bestätigt und postuliert, daß es sich um einen Übergang erster Ordnung handelt. (DTA-Messungen zeigen allerdings keine latente Wärme). Auch bei Fotostrommessungen an aufgedampften polykristallinen Schichten traten Unstetigkeiten bei ca. 200 K auf.

Bei allen Messungen an Einkristallen wurde darauf hingewiesen, daß Auftreten und gegebenenfalls Umwandlungstemperatur des Phasenübergangs offensichtlich von der möglichst spannungsfreien Montage der Kristalle abhängen. Unter gewissen, aber noch nicht hinlänglich spezifizierten Bedingungen ist eine Unterkühlung der Hochtemperaturphase möglich.

Es liegt nahe, das ungewöhnliche a-b-Gitter, das bei tiefer Temperatur gefunden wurde, mit der Tieftemperaturmodifikation zu identifizieren. Das führt allerdings zu einem Widerspruch: Eine bei tiefen Temperaturen stabile Phase ist gekennzeichnet durch eine Zunahme der Gitterenergie, also einer höheren molekularen Wechselwirkung,

wie sie sich auch durch die Zunahme der Davydov-Aufspaltung ausdrückt. Die Aufweitung des a-b-Gitters deutet jedoch zunächst auf größere Molekülabstände hin. Diese werden aber nicht nur durch die Projektion der Molekülorte auf die a-b-Ebene bestimmt, sondern auch durch den Winkel, den die langen Molekülachsen mit der Senkrechten zur a-b-Ebene bilden. Die Erhöhung der zwischenmolekularen Wechselwirkung kann also durch die stärkere Neigung der Moleküle erreicht werden, wobei eine Aufweitung des a-b-Gitters sogar die Folge sein muß. Die damit verbundene stärkere Abweichung der c-Achse vom Lot auf die a-b-Ebene und die Veränderung des Gitterparameters in c-Richtung konnten wegen des beschriebenen Aufbaus der Schichten nicht gemessen werden. Auch die von Einkristallen beschriebene Tendenz, in der Nähe der Umwandlungstemperatur in kleine Einzelstücke zu zerfallen, weist auf eine deutliche Veränderung der Gitterstruktur am Phasenübergang hin.

Bei beiden beobachteten Strukturen schließen a- und b-Achse einen Winkel von 90° ein. Diese Erhaltung des rechten Winkels, trotz deutlicher Strukturänderung, unterstützt die Auffassung, daß es sich nicht um einen zufälligen Wert handelt, sondern, daß beide Strukturen monokline Symmetrie aufweisen. Die bei Einkristallen röntgenografisch festgestellte geringe Abweichung von der monoklinen Symmetrie tritt möglicher Weise erst dann auf, wenn die Kristalle eine kritische Größe, die über dem

größten beobachteten Durchmesser der Kristallite in Aufdampfschichten von ca. 10 μm (typisch 1 - 3 μm) liegt, überschritten haben. Das könnte auch erklären, warum diese Abweichung bei verschiedenen Messungen an Kristallen verschieden stark war^{14,15)} und daß sich die Röntgenstrukturdaten nur sehr viel ungenauer als bei Anthrazen gewinnen ließen, was auf die "ziemlich schlechte Qualität der sehr dünnen Kristallproben" zurückgeführt wurde. Diese schlechte Qualität der "Einkristalle" (nur 30% der beobachtbaren Reflexe wurden nachgewiesen) kann also daherrühren, daß sie eine Mosaikstruktur aus monoklinen und davon nur wenig, aber verschieden stark abweichenden triklinen Bereichen darstellen. Bei der Röntgenstrukturanalyse, die eine Mitteilung über ein relativ großes Volumen liefert, tritt dann eine etwas ungenau zu bestimmende triklinische Struktur hervor.

III.A.4. Aufbau der polykristallinen Schichten

Die Kristallinität der Schichten und die Orientierung der Kristallite bezüglich des Substrats wurden schon mehrfach durch Röntgenreflexionsmessungen untersucht^{6, 10, 21)}. Dabei wurden nur Reflexe von (001)-Ebenen, die parallel zum Substrat liegen gefunden. Da das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Röntgenbeugung an dünnen Schichten nur gering ist, kann aus diesen Messungen nur geschlossen werden, daß diese Orientierung der Kristallite bevorzugt auftritt, während eine Vielzahl anderer Orientierungen

und das Vorhandensein von nichtkristallinem Material nicht ausgeschlossen werden kann. Da für Elektronenbeugung wesentlich geringere Materialmengen ausreichen, können aus ihr weitreichendere Schlüsse gezogen werden. Wie schon im vorhergehenden Kapitel beschrieben, kann festgestellt werden, daß die bei Zimmertemperatur auf Formvar aufgedampften Schichten (untersuchte Schichtdicken: 100 - 300 nm) nur aus kristallinem Material bestehen, das vollständig mit den (001)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche orientiert ist.

Die Klärung der Frage, ob die orientierten Kristallite nebeneinander oder auch übereinander liegen, konnte erst durch die Beobachtung im Lichtmikroskop erreicht werden. Es wurde dazu mit monochromatischem, polarisiertem Licht mit $\lambda = 520 \text{ nm}$ beleuchtet. Diese Wellenlänge liegt im Maximum der Absorption, die praktisch vollständig in Richtung der kristallinen b-Achse polarisiert ist. Je nach dem Winkel zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der b-Achse der Kristallite, erscheinen diese hell oder dunkel. Es entsteht dadurch ein deutlich strukturiertes Bild, wie es Abb.10 zeigt. Dreht man nun die Polarisationssebene des Lichts, so läßt sich beobachten, daß jede Stelle der Schicht in einen Zustand mit einer bestimmten minimalen und maximalen Helligkeit gebracht werden kann. Dies zeigt, daß die kristalline Orientierung an einer bestimmten Stelle über die gesamte Schichtdicke konstant ist. Gäbe es Stellen, an

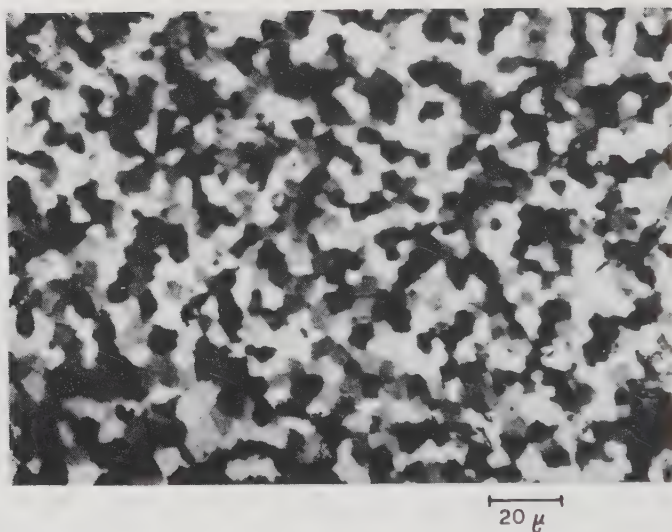


Abb.10 : Mikroskopaufnahme einer polykristallinen Schicht. Beleuchtung mit monochromatischem, polarisiertem Licht ($\lambda = 520 \text{ nm}$). Der Ausschnitt zeigt einen Bereich mit überdurchschnittlich großen Kristalliten.

denen zwei verschieden orientierte Kristallite übereinander liegen, kann die E-Vektororientierung für minimale Absorption nur für jeweils einen Kristallit erreicht werden, während der andere stärker absorbieren würde, so daß an einer solchen Stelle nie die maximal mögliche Helligkeit erreicht würde.

Verändert man die Wellenlänge der Beleuchtung auf ca. 500 nm, so verschwindet die sichtbare Struktur trotz starker Absorption völlig. Das bedeutet zum einen, daß die Absorption hier innerhalb der a-b-Ebene völlig unpolarisiert erfolgt. (Die Davydov-Komponenten der Absorption von Einkristallen sind

in der Nähe von 500 nm gleich groß, was einer unpolarisierten Absorption entspricht, vergl. IV.1.). Außerdem kann die Dicke der einzelnen Kristallite, und damit die Schichtdicke, nur sehr wenig schwanken.

Zusammengefaßt kann der Aufbau dieser Schichten also in folgender Weise beschrieben werden: Bei Zimmertemperatur auf eine Reihe von Substratmaterialien (benützt wurden Glas, Quarz, Saphir und Formvar-Filme) aufgedampfte Tetrazenschichten bestehen aus einer Monolage von gleich dicken Kristalliten, deren a-b-Ebenen parallel zum Substrat orientiert sind. Der Durchmesser der Kristallite schwankt zwischen ca. 1 und 10 μm . Er ist damit im allg. ein Vielfaches der Schichtdicke. Die Form der Kristallite entspricht daher derjenigen von plättchenförmigen Einkristallen, wie sie bevorzugt aus Lösungen oder bei Sublimation wachsen.

III.A.5. Entstehung der orientierten Struktur

Die Ursache für die ausgeprägte Orientierung der Kristallite auch auf amorphen Substraten (keine Epitaxie!) kann in der länglichen Geometrie der Tetrazenmoleküle gesehen werden. Sie führt dazu, daß das Bindungspotential zwischen zwei Molekülen sehr anisotrop ist. Ein Maximum der Bindungsenergie wird bei paralleler Lage der Längsachsen und einem Winkel zwischen den kurzen Achsen von etwa 50° erreicht, was der Molekülanordnung im Kristall entspricht. Die Bindungskräfte sind demnach in Richtung der a-b-Ebene wesentlich höher als senkrecht dazu. Das verursacht die gute

Spaltbarkeit der Kristalle parallel zur a-b-Ebene und auch das vielfach schnellere Kristallwachstum in a-b-Richtung als senkrecht dazu.

Man kann sich dann folgende Vorstellung der bei Beginn des Aufdampfens ablaufenden Vorgänge machen:

Die am Substrat haftenden Moleküle bewegen sich bei ausreichender Substrattemperatur auf Grund thermischer Aktivierung längs der Substratoberfläche (Oberflächendiffusion), bis mehrere zusammentreffen und einen Kristallisationskeim bilden. Dieser wird eine Struktur, Form und Lage annehmen, die einer möglichst geringen freien Energie entspricht. Das bedeutet, daß die Moleküle bestrebt sind, eine gegenseitige Lage wie in den parallel zur a-b-Ebene liegenden Molekülschichten des Kristalls einzunehmen und gleichzeitig in Verbindung mit dem Substrat zu bleiben (vergl. Abb. 6).

Die erste Moleküllage wird sich also vom Kristallisationskeim aus in einer Weise längs des Substrats ausbreiten, die einer Orientierung der a-b-Ebene des aufwachsenden Kristallits parallel zur Substratoberfläche entspricht.

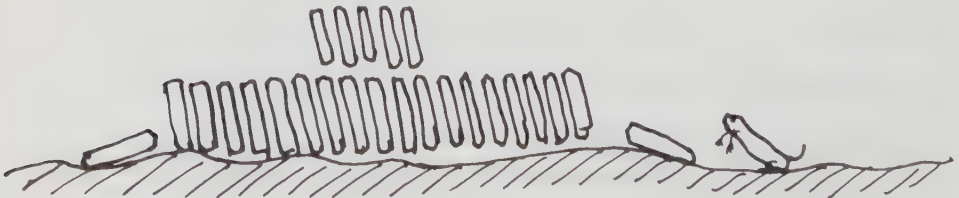


Abb. 11 : Vorstellung zur Keimbildung der orientierten Kristallite.

Diese Ausbreitung setzt sich fort, bis die Kristallite zusammenwachsen und die gesamte Substratoberfläche bedecken. Die folgenden Moleküllagen wachsen dann in entsprechender Orientierung auf.

Der mittlere Durchmesser der so gebildeten Kristallite hängt von der Zahl der Kristallisationskeime ab. Diese wiederum wird im Wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt: Von der Oberflächenbeweglichkeit der Tetrazenmoleküle und von der Aufdampfrate während der Keimbildung. Hohe Beweglichkeit oder geringe Aufdampfrate bewirken eine geringe Oberflächendichte von nicht kristallisierten Molekülen und die Wahrscheinlichkeit für weitere Keimbildung ist gering.

Die Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Substratmaterial wurde nicht systematisch untersucht. Es konnte aber festgestellt werden, daß auf Formvar im Durchschnitt größere Kristallite als auf gut gereinigtem Glas oder Saphir gebildet werden. Die größten beobachteten Kristallitdurchmesser fanden sich am Rand eines wenig sorgfältig gereinigten Glasplättchens, wo offenbar eine nicht entfernte Fettschicht die Oberflächenbeweglichkeit stark erhöhte.

Während aus den erwähnten Gründen die Fläche der Kristallite nur von der Aufdampfrate während des Beginns der Schichtbildung abhängt, bestimmt die Aufdampfrate während des weiteren Schichtwachstums wie lange die orientierte

Kristallitanordnung mit zunehmender Schichtdicke aufrecht erhalten wird. Bei hoher Aufdampfrate wird die Zahl der Strukturdefekte, von denen eine Störung der Kristallitorientierung ausgehen kann, groß sein, denn die Möglichkeit des Ausheilens der Defekte während des Schichtwachstums wird verringert.

Ein Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Aufdampf-
rate wurde auch von Riemer und Hardy¹³⁾ bei elektronen-
mikroskopischen Oberflächenuntersuchungen an Tetrazen-
schichten festgestellt. Dabei wurde zwar der polykristal-
line Aufbau der Schichten, nicht aber die orientierte
Anordnung der Kristallite beobachtet.

III.B. Amorphe Schichten

III.B.1. Experimentelle Ergebnisse

Nach dem in II.2. beschriebenen Verfahren wurden Absorptionsspektren von Schichten, die bei Substrattemperaturen von ca. 100 K aufgedampft wurden, erhalten, ohne daß die Schicht auf über 150 K aufgewärmt wurde. Wie Abb.12 zeigt, stellt der O-O-Übergang eine breite Absorptionsbande dar (Halbwertsbreite: 1150 cm^{-1}) mit Maximum bei 519 nm. Sie kann sehr gut mit einer Gaußkurve angepaßt werden. Bei 504 nm, also der Position der oberen Davydov-Komponente der Kristallabsorption (vergl. IV.1.) ist eine relativ schwache Linie aufgesetzt deren Intensität von Probe zu Probe etwas schwankt.

Beim Aufwärmen der Schicht beginnt bei ca. 170 K die Linienbreite der O-O-Bande allmählich abzunehmen. Dieser Vorgang beschleunigt sich mit zunehmender Temperatur. Bei 200 K ist er innerhalb einiger Minuten vollständig abgelaufen, was sich in einer sich nicht mehr weiter verringernden Halbwertsbreite der weiterhin gaußförmigen Linie von 850 cm^{-1} äußert (Abb.12, gestrichelte Kurve).

Beim weiteren Aufwärmen bis auf Zimmertemperatur verändert sich das Spektrum nicht mehr. Die Schulter bei 504 nm, die deutlich sichtbar ist solange sie auf der breiten Absorptionslinie aufsitzt, fällt bei Abnahme

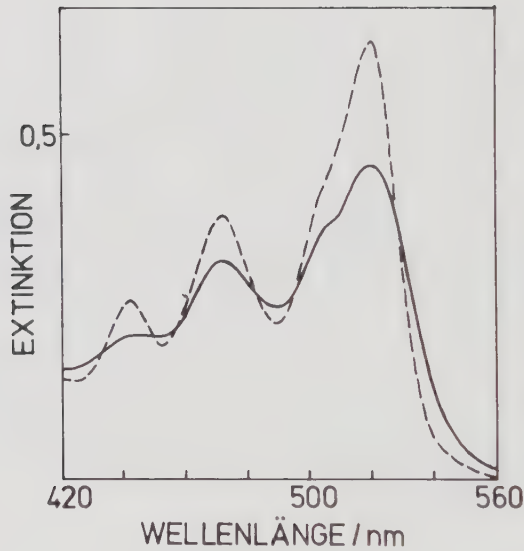


Abb.12 : Absorptionsspektren einer Schicht, die bei ca. 90 K Substrattemperatur aufgedampft wurde. Durchgezogene Kurve: Schicht wurde nicht über 150 K erwärmt. Gestrichelt: Spektrum der Schicht für $T > 200$ K. Das selbe Spektrum liefern auch Schichten, die im Bereich $170 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ aufgedampft werden.

der Linienbreite in die steile Flanke der Hauptlinie und ist deshalb nur noch schwach zu erkennen. Ihre Position und Intensität wird dabei jedoch nicht verändert.

Mit der Abnahme der Linienbreite beginnt die Schicht sich zu trüben, was sich im Spektrum durch einen Anstieg der O-Linie zu kürzeren Wellenlängen hin ausdrückt (vergl. IV.3.). Bei Lagerung bei Zimmertemperatur verstärkt sich die Trübung noch innerhalb mehrerer Tage. Dickere Schichten zeigen neben der Trübung auch feine Risse; häufig platzen sie auch beim Aufwärmen vom Substrat ab.

Bei Beobachtung im Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Nicols treten helle Pünktchen auf, deren Größe gerade noch zur Wahrnehmung ausreicht. Ihre Dichte steht offenbar im Zusammenhang mit der Trübung und nimmt deshalb auch im Laufe von Tagen noch zu.

Liegen die Substrattemperaturen während des Aufdampfens zwischen 170 und 200 K, dann sind die Absorptionsspektren der Schichten, gemessen bei Zimmertemperatur, identisch mit den Spektren der bei ca. 100 K aufgedampften und auf Zimmertemperatur aufgewärmten Schichten (Abb.12, gestrichelte Kurve). Allerdings zeigen diese Schichten auch bei längerer Lagerung praktisch keine Trübung und es treten keine Risse auf. Die Dichte der aufgehellten Punkte im Polarisationsmikroskop ist auch nach längerer Lagerzeit wesentlich geringer als bei den 100 K -Schichten.

Eine auf einen Formvarfilm bei ca. 170 K unter Anwendung der in II.1. beschriebenen Strahlungskühlung aufgedampfte Schicht lieferte das Spektrum von Abb.13. Die Schulter

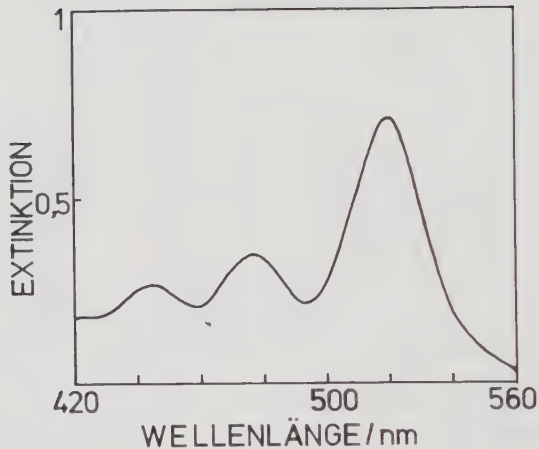


Abb.13 : Absorptionsspektrum einer bei ca. 170 K unter Anwendung von Strahlungskühlung auf einen Formvarfilm aufgedampfte Schicht.

bei 504 nm ist nicht zu erkennen. Die O-O-Linie stellt eine fast symmetrische Gaußkurve dar. Auch bei längerem Tempern auf 100 °C blieb das Spektrum dieser Schicht unverändert.

Ab ca. 200 K Substrattemperatur beginnen die Schichten polykristallin aufzuwachsen, was sich durch stärkeres hervortreten der Davydov-Komponente bei 504 nm und ein helles, polykristallines Bild im Polarisationsmikroskop äußert.

Von zwei Schichten, bei 110 K bzw. 170 K auf Formvar aufgedampft, wurden Elektronenbeugungsaufnahmen gemacht. Beide Schichten ergaben ein im Wesentlichen diffuses Beugungsbild, das für eine amorphe Struktur charakteristisch ist. Einzelne diskrete Reflexe und Ringe zeigen, daß auch ein geringer Anteil von kristallinem Material vorhanden ist (Abb.14). Dieser dürfte im Wesentlichen auf Rekristallisation in der Zeit zwischen der Herstellung der Proben (in Marburg) und Messung (in Aberystwyth, Wales), die einige Wochen betrug, beruhen. Kristallite bilden sich dabei nicht nur in der Schicht, sondern bevorzugt auch auf der Schichtoberfläche durch Sublimation des sich auch bei Zimmertemperatur über der Schicht einstellenden Tetrazendampfdrucks ($\sim 2 \times 10^{-6}$ mbar). Besonders stark tritt dies bei Schichten auf, die rel. dicht zwischen zwei Glasplatten verschlossen aufbewahrt werden.

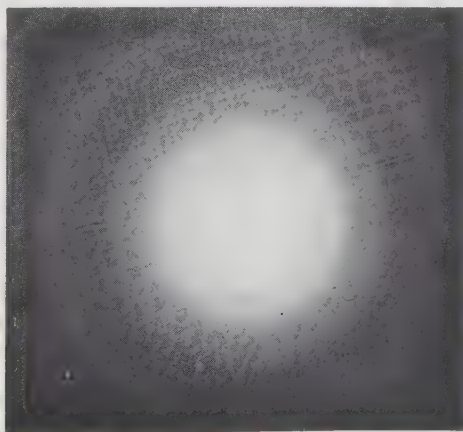


Abb.14 : Elektronenbeugungsaufnahme einer bei 170 K auf Formvar aufgedampften Schicht.

III.B.2. Diskussion der amorphen Struktur von Tetrazen

Folgende Kriterien für das Vorhandensein einer amorphen Struktur sollen verwendet werden:

- a.) Ausbleiben der Davydov-Aufspaltung im Absorptionsspektrum. Sie ist charakteristisch für den kristallinen Zustand (vergl. IV.1.).
- b.) Nichtstrukturierte Elektronenbeugungsbilder.
- c.) Keine, oder im Vergleich mit Polykristallinen Schichten nur geringe Aufhellungen im Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Nicols.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse können zwei Typen von Tieftemperatur-Schichten unterschieden werden:

- A.) Schichten, die bei Substrattemperaturen im Bereich von 80 - 150 K aufgedampft wurden.
- B.) Schichten, die zwischen 170 und 200 K aufgedampft wurden.

Beide Schichten sind bei Zimmertemperatur auf Grund des Absorptionsspektrums ohne deutliche Davydov-Aufspaltung (Die Ursache der Schulter bei 504 nm, die offensichtlich die obere Davydov-Komponente darstellt, wird weiter unten diskutiert) und der diffusen Elektronenbeugungsbilder identisch und können als nicht kristallin bezeichnet werden. Ihre Struktur soll im Folgenden amorph B genannt werden. Einen noch weniger geordneten Zustand

stellen jedoch die Schichten vom Typ A dar, solange sie nicht auf über 150 K erwärmt wurden. Er ist gekennzeichnet durch die deutlich verbreiterte Absorptionslinie.

Diese Struktur soll als amorph A bezeichnet werden.

Im Allgemeinen wird ein amorpher Zustand gekennzeichnet durch das Fehlen der Gitterperiodizität, oder mit anderen Worten, der den Kristall auszeichnenden Fernordnung. Die Nahordnung, also die nächste Umgebung eines bestimmten Atoms oder Moleküls, kann trotzdem derjenigen, wie sie im Kristall vorliegt, sehr ähnlich sein. Der Grad der Unordnung einer amorphen Struktur ist ebenfalls nicht genau definiert und kann deshalb Variationen unterworfen sein.

Mit diesen Vorstellungen läßt sich allerdings die Existenz zweier gut definierter, jedoch unterschiedlicher amorpher Strukturen des selben Materials, wie sie oben für Tetrazen angenommen wurde, schwer vereinbaren. Dieser Widerspruch soll durch folgende Überlegung geklärt werden:

Wie in III.A.5. erwähnt, gewinnen Tetrazenmoleküle am meisten Bindungsenergie bei paralleler Lage der Längsachsen und einem Winkel zwischen den M-Achsen von ca. 50° . Liegt eine Struktur vor, bei der beide Achsen von ihrer im Kristall vorhandenen Orientierung abweichen, so wird sich bei Erwärmung, sobald genügend thermische Energie zur Aktivierung vorhanden ist, zunächst die Parallelität

der L-Achsen herstellen. Auch die Winkel zwischen den M-Achsen werden dann ähnliche wie im Kristall sein. Die amorphe Struktur A soll demnach gekennzeichnet sein durch Fluktuationen in der Orientierung beider Molekülachsen. Die dann zum Teil "querliegenden" Moleküle verursachen starke Schwankungen in Abstand und Orientierung benachbarter Moleküle, was die Verbreiterung der Absorptionsbande bewirkt.

Die amorphe Struktur B besteht dann aus schlecht geordneten, jedoch mit ihren Längsachsen im wesentlichen parallel orientierten Molekülen. Da sich die Parallelität der L-Achsen über größere Bereiche erstrecken kann, entspricht dies im gewissen Sinne einer Fernordnung. Sie ist auch die Erklärung für die im Polarisationsmikroskop zu hellen Punkten führende optische Anisotropie in den Schichten.

Für die Fehlordnung der mit den L-Achsen parallel ausgerichteten Moleküle gibt es zwei Möglichkeiten:

- 1.) Abweichung der M-Achsen von ihrer Orientierung im Kristall, verursacht durch zusätzlich auf Zwischengitterplätze eingeschobene und an anderen Plätzen fehlende Moleküle. Dadurch kann die Schichtandordnung der Moleküle, wie sie im Kristall in Richtung der a-b-Ebene vorliegt, erhalten bleiben.

2.) Verschiebung einzelner oder mehrerer, in Richtung der L-Achse gesehen übereinander liegender Moleküle in Richtung dieser Achse (das entspricht etwa der kristallinen c-Achse) um eine Strecke, die einem oder zwei (identisch mit vier oder drei) der anellierten Benzolringe entspricht. Wie aus Abb.6 ersichtlich, sollte dies bei nur geringfügigen Abweichungen von der Molekülorientierung des Kristalls möglich sein, vor allem, da der Abstand zwischen den zwei Endringen zweier übereinanderliegender Moleküle nicht viel größer als der Durchmesser eines anellierten Benzolringes ist ($\sim 3 \text{ \AA}$ gegenüber $2.45 \text{ \AA}$). Beim Aufdampfen auf das gekühlte Substrat sollte eine Vielzahl in solcher Weise gegeneinander verschobener Moleküle entstehen. Ihre spätere Rückkehr in die Position, die sie im Kristallgitter einnehmen, wird eine hohe Aktivierungsenergie erfordern, da die Wasserstoffatome eines Moleküls in die π -Elektronenringe der benachbarten Moleküle ragen, was eine "Verzahnung" bewirkt. Dies erklärt auch die Stabilität der amorphen Struktur B auch noch bei Erwärmung auf mindestens 100°C .

Die im Absorptionsspektrum fast aller amorphen Schichten verschieden stark auftretende Schulter bei 504 nm ist mit Sicherheit die obere Davydov-Komponente des Kristallspektrums, die auf Grund verschiedener Mengen von kristallinem Tetrazen in den amorphen Schichten auftritt. Da sie schon direkt nach dem Aufdampfen, auch bei tiefen Substrat-

temperaturen, auftreten kann, dann aber, während des Aufwärmens der Schicht und auch durch Tempern nicht weiter zunimmt, ist es ausgeschlossen, daß es sich um einen Rekristallisationsvorgang handelt. Die kristalline Struktur muß vielmehr direkt während des Aufdampfvorgangs entstehen. Experimentell konnte festgestellt werden, daß ihr relativer Anteil bei geringen Aufdampfzeiten abnimmt. Die Ursache für diesen kristallinen Anteil konnte nicht geklärt werden. Es bleiben zwei Möglichkeiten offen: Entweder werden kleinste Kristallite aus dem Verdampferschiffchen mit hochgerissen und in die Schicht eingebaut oder die auf der Schicht auftreffenden Dampfmoleküle verursachen auf Grund ihrer kinetischen Energie und der schlechten Wärmeleitung durch eine schon vorhandene Teiltrazenschicht lokale Erwärmungen, die zur Bildung kleiner Kristallite führen.

Falls die letztere Ursache für die Kristallitbildung in den amorphen Schichten verantwortlich ist, sollte sie durch die Anwendung der beschriebenen Strahlungskühlung vermieden werden können. Daß die einzige Schicht ohne Anzeichen von Kristallinität (Abb.13) bei Anwendung dieses Kühlverfahrens erzeugt wurde, spricht für diese Annahme.

III.B.3. Übersicht über die Schichtstrukturen in Abhängigkeit von den Substrattemperaturen während des Aufdampfens.

Substrattemperatur

Struktur

< 150 K

amorph A ; bei Erwärmung erfolgt zwischen 170 und 200 K Umwandlung in amorph B. Dabei entstehen Trübung und Risse in den Schichten, die sie für elektrische Messungen unbrauchbar machen.

170 - 200 K

amorph B ; stabil bei Zimmertemperatur. Keine Rekristallisation bei Tempern bis auf 100 °C und mehr. Geeignet für elektrische Messungen.

> 200 K

polykristallin.

Zimmertemperatur

Schichten bis zu mindestens 1.5 μm bestehen im Allgemeinen aus einer Monolage von Kristalliten, die mit ihren a-b-Ebenen parallel zur Substratoberfläche orientiert sind.

IV. Optische Eigenschaften der polykristallinen Aufdampfschichten.

IV.1. Optische Eigenschaften von Tetrazen-Einkristallen

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß die Kristallstruktur der Kristallite von Aufdampfschichten nur sehr wenig von der bei Einkristallen gemessenen abweicht. Es ist daher anzunehmen, daß auch die optischen Eigenschaften der Kristallite sich nur wenig von denen der Einkristalle unterscheiden, so daß diese die Grundlage zur Erklärung der optischen Eigenschaften der Schichten bilden. Sie sollen deshalb im Folgenden im Bereich des sichtbaren Spektrums, in den die langwelligste elektronische Absorption von Tetrazen (p-Bande nach Clar²²⁾, $1L_a$ -Bande nach Platt²³⁾ oder $S_0 - S_1$ bzw. $1A_{1g}^- - 1B_{2u}^+$ - Übergang) fällt, besprochen werden.

Wegen der relativ schwachen intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkung in den Kristallen der aromatischen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich die Festkörperspektren nicht grundsätzlich von den Molekülspektren, wie sie in Lösung oder in der Dampfphase gemessen werden. Für Tetrazen werden folgende spektrale Veränderungen beim Übergang vom isolierten Molekül zum Kristall beobachtet:

- 1.) Bathochrome Verschiebung der gesamten p-Bande auf Grund des größeren Dipolmoments im angeregten Zustand

und der damit erhöhten Wechselwirkung mit den umgebenden Molekülen. Erhöht man die im Kristall vorhandene WW noch auf Grund der Kontraktion bei Temperaturniedrigung oder durch Druckerhöhung, ergibt sich eine weitere Rotverschiebung des Spektrums.

2.) Anisotrope Absorption. Das Übergangsmoment der 1L_a -Bande liegt in Richtung der M-Achse des Tetrazenmoleküls. Durch die Ausrichtung der Moleküle im Kristallgitter tritt eine Polarisierung der Absorption ein. Vernachlässigt man die Wechselwirkung zwischen den Molekülen (man spricht dann vom orientierten Gas), dann ist die Absorption des Kristalls gegeben durch die Summe der Absorptionen der beiden Moleküle der Einheitszelle. Die Energie für beide, nicht äquivalenten Moleküle wäre dann identisch. Durch die im reellen Kristall vorhandene Wechselwirkung wird diese Entartung jedoch aufgehoben und es kommt zur

3.) Davydov-Aufspaltung²⁴⁾. Die Richtung und relative Intensität der Davydov-Komponenten kann aus der Vektoraddition der beiden Übergangsmomente erhalten werden. Sie sind daher senkrecht zueinander polarisiert. Für ein Kristallgitter mit monokliner Symmetrie fallen die Projektionen der Komponenten auf die a-b-Ebene mit der kristallinen a- und b-Achse zusammen (z.B. Anthrazen, Naphthalin). Da dies genähert auch für Tetrazen gilt, werden sie im Folgenden mit a- bzw.

b-Komponente bezeichnet. Für triklone Symmetrie ist dies nicht unbedingt der Fall. Legt man die Molekülorientierung der Strukturanalyse von Campbell und Robertson¹⁵⁾ zu Grunde, erhält man eine Abweichung zwischen der Projektion der b-Komponente auf die a-b-Ebene und der kristallinen b-Achse von 1.6° . Experimentell wurden auch größere Abweichungen festgestellt²⁵⁾.

Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Komponenten sollte sich nach dem Modell der Vektoraddition aus der Summe der Quadrate der Projektionen der beiden Übergangsmomente in a- bzw. b-Richtung ergeben. Es müßte dann 5 : 1 betragen. Experimentelle Werte liegen jedoch zwischen 2.4 und 2.8, was darauf hinweist, daß dem $^1A_{1g} - ^1B_{2u}$ - Übergang höhere, anders polarisierte Übergänge beige-mischt sind. Nur wenn man die O-O-Banden gesondert betrachtet, erhält man etwa 5 : 1.

Der experimentelle Wert der Davydov-Aufspaltung bei Zimmertemperatur beträgt 630 cm^{-1} . Um aus theoretischen Berechnungen einen Wert in dieser Größenordnung zu erhalten, müssen Dipolsummen innerhalb der a-b-Ebene über mindestens $50\text{ \AA}$ erstreckt werden²⁶⁾. Dies weist darauf hin, daß das Auftreten der Davydov-Aufspaltung von der Größe, wie sie im Kristall vorliegt, mit der kristallinen Fernordnung verknüpft ist.

Die Absorptionsspektren der beiden Komponenten sind in Abb.15 , durchgezogene Kurve, nach den Messungen von Bree und Lyons^{27, 28)}, Tanaka²⁹⁾ und Preuß und Zanker³⁰⁾ dargestellt. Von Bree und Lyons wurde auch der Brechungsindex für die Natrium-D-Linie ($\lambda = 589 \text{ nm}$) bestimmt. Er beträgt in b-Richtung 1.91 und in a-Richtung 1.72. Wie auf Grund der Kristallsymmetrie zu erwarten, sind Tetrazenkristalle doppelbrechend.

IV.2. Absorptionsverhalten in unpolarisiertem Licht.

Der in III.A.4. beschriebene Aufbau der polykristallinen Schichten liefert zwar eine Orientierung der Kristallite der Schicht mit den a-b-Ebenen parallel zur Substratoberfläche, die Orientierung der b-Achsen der Kristallite innerhalb der Schichtebene ist jedoch völlig ungeordnet. Eine Messung der polarisierten Absorption ist deshalb nicht möglich. Vielmehr sind die Meßergebnisse mit polarisiertem und unpolarisiertem Licht identisch und sollten dem Ergebnis entsprechen, das man erhält, wenn man einen Kristallit mit unpolarisiertem Licht mißt.

Im Folgenden soll davon ausgegangen werden, daß sich, wie schon erwähnt, die Kristallite in ihren optischen Eigenschaften nicht wesentlich von Einkristallen unterscheiden. Es wird deshalb das Absorptionsverhalten von Einkristallen in unpolarisiertem Licht berechnet (experi-

mentelle Werte liegen nur aus polarisierten Messungen vor) und mit den Absorptionsspektren von Schichten verglichen.

Setzt man die in zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen gemessenen Extinktionen E_1 und E_2 als bekannt voraus, erhält man die Extinktion für unpolarisiertes Licht, indem man die Intensität des auftreffenden unpolarisierten Lichts I_0 in zwei, in den entsprechenden Richtungen polarisierte Anteile mit jeweils halber Intensität aufteilt. Jeder Teil wird dann vom Kristall gemäß dem, in der jeweiligen Polarisationsrichtung wirksamen Extinktionskoeffizienten absorbiert. Die transmittierten Intensitäten sind dann:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{I_0}{2} e^{-\alpha_1 d} = \frac{I_0}{2} 10^{-E_1} \\ I_2 &= \frac{I_0}{2} e^{-\alpha_2 d} = \frac{I_0}{2} 10^{-E_2} \end{aligned} \quad (2)$$

Für die gesamte transmittierte Intensität gilt:

$$I = I_1 + I_2$$

Die Extinktion für unpolarisiertes Licht E_u ergibt sich dann zu

$$E_u = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{2}{10^{-E_1} + 10^{-E_2}} \quad (3)$$

Dies gilt für zwei beliebige zueinander senkrechte Richtungen 1 und 2, die deshalb mit den Polarisations-

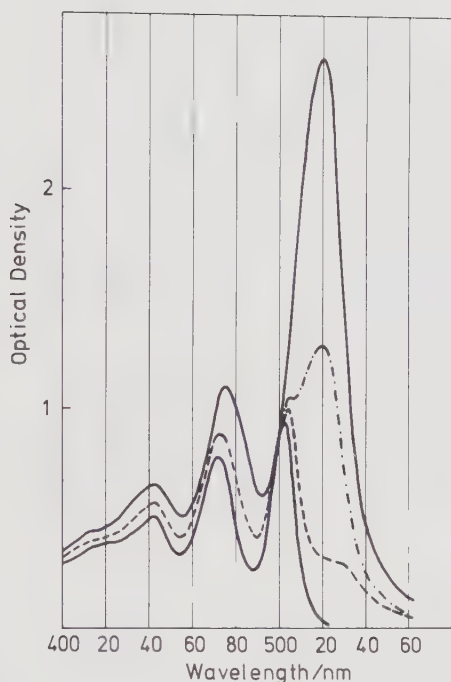


Abb.15 : Durchgezogene Kurve: Die Davydov-Komponenten der Absorption des Tetrazen-Einkristalls. Strichpunktiert: Der Mittelwert aus den Davydov-Komponenten. Gestrichelt: Die Extinktion für unpolarisiertes Licht nach Gl.(3).

richtungen der Davydov-Komponenten gleichgesetzt werden können.

Drei Grenzfälle von Gl.(3) und ihre Auswirkung auf die Absorptionsspektren können unterschieden werden.

$$1.) E_1 = 0, E_2 \neq 0 : E_u = \log \frac{2}{1 + 10^{-E_2}} \quad (4)$$

Die Absorption ist vollständig in Richtung 2 polarisiert. Die in der dazu senkrechten Richtung polarisierte Hälfte der auftreffenden Intensität wird dann vollständig transmittiert. Der Maximalwert für E_u beträgt dann $\log 2 = 0.3$

für beliebig großes E_2 . Abb.16 veranschaulicht die Auswirkung dieser Begrenzung der Extinktion auf die Kurvenform von Absorptionslinien. Für E_2 wurden Gaußkurven zu Grunde gelegt mit jeweils gleicher Linienbreite, jedoch verschiedener maximaler Extinktion. Die Schultern der so entstandenen Kurvenform wandern mit zunehmendem E_2 deutlich nach außen. Ist diese Kurve einseitig von einer weiteren Absorptionslinie überlagert, so daß nur eine der Schultern sichtbar ist, kann dadurch der Eindruck entstehen, als ob eine Bande, die man irrtümlich dieser Schulter zuordnet, bei zunehmender Schichtdicke verschoben würde.

Der hier beschriebene Fall trifft für Tetrazen für $\lambda > 520 \text{ nm}$ zu. Es absorbiert nur noch die b-Komponente. Sie erscheint deshalb nur noch als Schulter mit $E < 0.3$, die sich bei zunehmender Schichtdicke scheinbar ins Rote verschiebt (siehe Abb.17 , obere Hälfte).

$$2.) E_1 = E_2 \longrightarrow E_u \equiv E_1 .$$

Dieser Fall entspricht einer innerhalb der Schichtebene unpolarisierten Absorption. Es gilt deshalb das Beer'sche Gesetz. Die gemessene Extinktion ist also proportional der Schichtdicke. Im Absorptionsspektrum von Tetrazen tritt dieser Fall in der Nähe von 500 nm und 465 nm sehr genau ein. Aber auch im gesamten Bereich $\lambda < 500 \text{ nm}$ ist der Unterschied zwischen E_a und E_b nicht sehr groß.

Die 0-0-Bande der a-Komponente (sie erscheint um 2 bis 3 nm rotverschoben, vergl. Abb.15) und alle vibronischen Banden wachsen deshalb proportional mit der Schichtdicke an.

3.) $E_1, E_2 \ll 1$: Entwicklung von Gl.(3) ergibt in erster Näherung:

$$E_u = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (5)$$

Das heißt, für sehr dünne Schichten entspricht die Extinktion für unpolarisiertes Licht dem Mittelwert der polarisiert gemessenen Extinktionen.

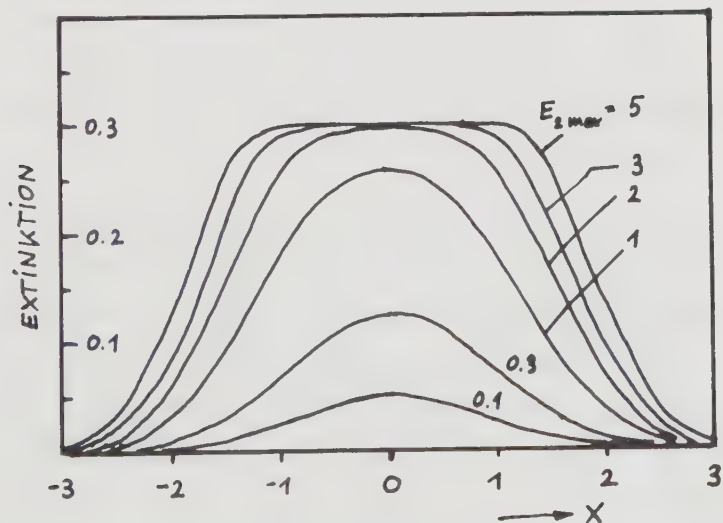


Abb.16 : Ergebnis für unpolarisierte Messung einer polarisierten, gaußförmigen Linie nach Gl.(4).
 $x = (\nu - \nu_0) / \nu_{1/2}$. T : Halbwertsbreite der Gaußkurve.

In Abb.17, rechte Seite, sind Spektren für E_u berechnet. Die Werte für E_1 und E_2 sind aus den Spektren der Davydov-Komponenten (Abb.15) entnommen. Den Kurven liegt, von oben nach unten, eine maximale Extinktion der b-Komponente von 2.6, 1.3, 0.52, 0.26, 0.13 und 0.052 zugrunde.

Auf der linken Seite von Abb.17 sind experimentelle Spektren wiedergegeben, die für verschieden dicke Schichten erhalten wurden. Die experimentellen Schichtdicken entsprechen allerdings im einzelnen nicht genau denen der gerechneten Kurven. Im Bereich zwischen 515 und 540 nm liegen die Extinktionen der experimentellen Spektren im Vergleich mit den berechneten teilweise etwas zu hoch, was durch nicht vollständig eliminierten Einfluß der Lichtbeugung auf die Spektren, die im nächsten Kapitel behandelt wird, verursacht wird.

Die deutliche Übereinstimmung von gemessenen und gerechneten Spektren zeigt, daß das Absorptionsverhalten der bei Zimmertemperatur aufgedampften Tetrazenschichten mit der Annahme des beschriebenen Schichtaufbaus und Berücksichtigung der Absorption von unpolarisiertem Licht vollständig aus der bekannten Absorption von Einkristallen abgeleitet werden kann.

Die hiermit erklärten Abweichungen vom Beer'schen Gesetz im Bereich des O-O-Übergangs, die sich durch die Effekte der Lichtbeugung noch komplizierter zeigen, führen sehr

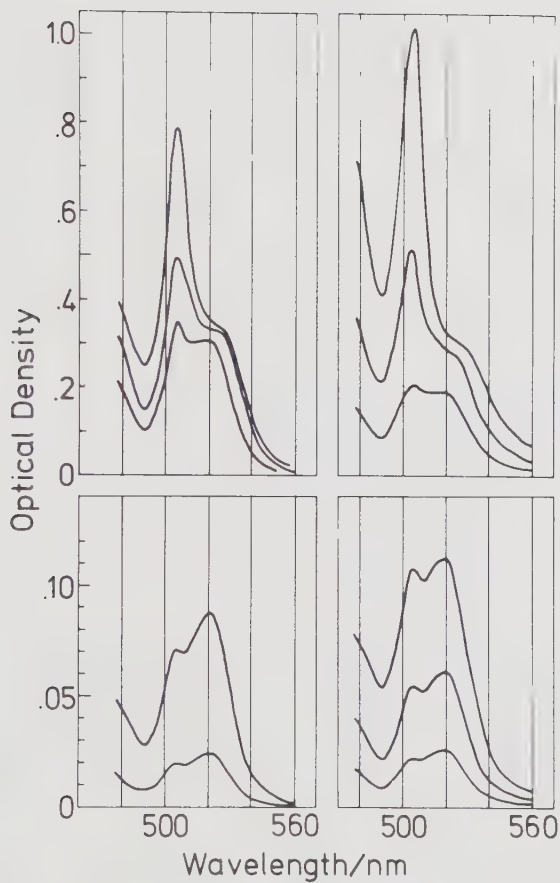


Abb.17 : Rechte Seite: Nach Gl.(3) aus Einkristalldaten berechnete Spektren, verschiedenen Schichtdicken entsprechend. Linke Seite: Gemessene Spektren für verschiedene Schichtdicken.

leicht zu der Annahme, daß verschiedene absorbierende Spezies vorliegen könnten. So haben Sakurai und Hayakawa⁶⁾ behauptet, die Schichten bestünden aus zwei Lagen mit verschiedenem kristallinen Aufbau. Auch Einflüsse von Reflexion an Oberflächen oder Korngrenzen wurde vermutet. Dabei ging man jedoch immer von der Erwartung aus, daß die Extinktion der polykristallinen Schichten immer dem Mittelwert der Davydov-Komponenten entsprechen müßte
($E_u = 1/2 (E_1 + E_2)$).

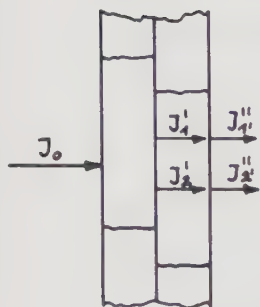
Daß diese Mittelwertbildung nicht nur für den hier beschriebenen Schichtaufbau (Einzellage von Kristalliten), sondern auch bei anderen Kristallitanordnungen unzulässig ist, soll im Folgenden an zwei Beispielen für die mögliche Anordnung von Kristalliten gezeigt werden:

Fall 1) : Die Schicht besteht aus zwei Lagen von orientierten Kristalliten gleicher Dicke. Die Orientierung der b-Achsen zweier übereinanderliegender Kristallite sei willkürlich:

Sind T_1 und T_2 die polarisierten Transmissionen eines Kristallits der mit unpolarisiertem Licht beleuchtet wird (Intensität I_0), dann betragen die in Richtung 1 bzw. 2 polarisierten transmittierten Komponenten

$$I_1' = \frac{I_0}{2} T_1 \quad ; \quad I_2' = \frac{I_0}{2} T_2 \quad .$$

Nun werden die zu I_1' und I_2' gehörenden Amplituden auf



die um den Winkel φ gegen den ersten Kristalliten verdrehten Absorptionsrichtungen 1' und 2' des zweiten Kristallits projiziert und wieder die Intensitäten in diesen Richtungen gebildet:

$$I_{1'}' = I_1' \cos^2 \varphi + I_2' \sin^2 \varphi$$

$$I_{2'}' = I_1' \cos^2 \varphi + I_2' \sin^2 \varphi .$$

Abb.18 : Zu Fall 1).

Wegen der vorausgesetzten statistischen Orientierung können die Mittelwerte über alle φ gebildet werden:

$$\overline{I'} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} I'(\varphi) d\varphi$$

$$\overline{I_{1'}} = \frac{I_0}{4} (T_1 + T_2) ; \quad \overline{I_{2'}} = \frac{I_0}{4} (T_1 + T_2) .$$

Nach Durchgang durch den zweiten Kristallit betragen die Intensitäten:

$$I_{1''}' = \frac{I_0}{4} (T_1 + T_2) T_1 ; \quad I_{2''}' = \frac{I_0}{4} (T_1 + T_2) T_2 ,$$

und die gesamte transmittierte Intensität:

$$I'' = I_{1''}' + I_{2''}' = \frac{I_0}{4} (T_1 + T_2)^2 .$$

Die Extinktion ergibt sich zu

$$\begin{aligned} E_u^{(2)} &= \log \frac{4}{(10^{-E_1} + 10^{-E_2})^2} = 2 \log \frac{2}{10^{-E_1} + 10^{-E_2}} \\ &= 2 E_u^{(1)} . \end{aligned} \quad (6)$$

wobei $E_u^{(1)}$ die Extinktion für eine Kristallitschicht ist.

Das, auch von der Anschauung her zu erwartende Ergebnis ist, daß, wie bei einem optisch isotropen Medium, die Extinktion der gesamten Schicht die Summe der Extinktionen der Einzelschichten ist. Dies gilt auch für eine größere Zahl von Einzelschichten. Der spektrale Verlauf der Absorption wird jedoch weiterhin von den Eigenschaften der Einzelschichten entsprechend Gl.(3) bestimmt.

Setzt man z.B. eine bestimmte Gesamtschichtdicke voraus, dann können sich je nach Zahl (und damit Dicke) der Einzelschichten (bei nicht regelmäßigem Schichtaufbau kann man dafür auch die mittlere Dicke der Kristallite setzen) verschiedene Absorptionsspektren entsprechend Abb.17 ergeben.

Gilt für den Einzelkristallit $E_1, E_2 \ll 1$, kann Gl.(3) also durch Gl.(5) näherungsweise ersetzt werden, dann entspricht auch die Absorption der gesamten Schicht dem Mittelwert aus den Davydov-Komponenten.

Bei dieser Betrachtung wurde der Einfluß von Phasenverschiebungen zwischen verschiedenen polarisierten Lichtanteilen beim Durchtritt durch die Kristallite vernachlässigt. Er ist für die hier gemachten qualitativen Aussagen über die Absorption nur von geringem Einfluß, verursacht jedoch Lichtbeugungserscheinungen, wie sie im nächsten Kapitel beschrieben werden.

Fall 2) : Die Schicht von konstanter Dicke d besteht aus einer Lage von Kristalliten, die völlig beliebig orientiert sind (Abb.19). Zur Vereinfachung wird angenommen, daß nur eine Absorptionsrichtung im Kristall vorliegt:

Von der auffallenden Intensität I_0 des unpolarisierten Lichts wird die Hälfte, die senkrecht zur Projektion des Übergangsmoments auf die Schichtebene polarisiert ist, ungeschwächt transmittiert. Für den anderen Teil der Intensität gilt an einer Stelle innerhalb der Schicht:

$$dI = -\alpha \cos^2 \varphi I dx$$

und somit für die transmittierte Intensität

$$I = \frac{I_0}{2} e^{-\alpha \cos^2 \varphi d} \quad (7)$$

wobei φ der Winkel zwischen der Richtung des Übergangsmoments und der Schichtebene ist.

Die Mittelwertbildung über alle φ führt zum Integral

$$\bar{I} = \frac{I_0}{2} \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\alpha d \cos^2 \varphi} d\varphi \quad (8)$$

Für die Extinktion ergibt sich damit

$$\begin{aligned} E_u &= \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{2}{1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-\alpha d \cos^2 \varphi} d\varphi} \\ &= \log \frac{2}{1 + \frac{2\bar{I}}{I_0}} \end{aligned} \quad (9)$$

Für das Integral konnte keine analytische Lösung gefunden werden. Entwickelt man die Exponentialfunktion, erhält man

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \dots &= \frac{2}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-\alpha d)^n}{n!} \int_0^{\pi/2} \cos^{2n} \varphi \, d\varphi \quad (10) \\ &= \frac{2}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-\alpha d)^n}{n!} \frac{2n-1}{2n} \frac{2n-3}{2n-2} \dots \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{2} \end{aligned}$$

Die Reihe wurde mit einem programmierbaren Tischrechner * (Tektronix Scientist) ausgewertet und damit die in Abb.20 dargestellte Abhängigkeit der Extinktion der absorbierten Lichtkomponente

$$E = \log \frac{I_0}{2I} \quad (11)$$

von αd erhalten. Zum Vergleich (durchgezogene Gerade) ist der Verlauf der Extinktion eingezeichnet, wenn der Mittelwert über die Richtungen der Übergangsmomente und nicht der makroskopischen Kristallite ausgeführt wird, also

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_0}{2} e^{-\alpha d \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \varphi \, d\varphi} = \frac{I_0}{2} e^{-\frac{\alpha}{2} d} \quad (12)$$

Dies ist jedoch nur möglich, wenn die orientierten (kristallinen) Bereiche sehr klein sind gegenüber λ . Neben φ müßte dann allerdings noch über einen zweiten Richtungswinkel gemittelt werden, so daß man statt $\alpha/2$ $\alpha/3$ setzen müßte, was dem Fall der Lösung oder des Dampfes entspricht.



Abb.19 : Zu Fall 2).

In Abb.21 ist die der obersten Kurve von Abb.16 entsprechende aufgetragen. (Die Extinktion, polarisiert gemessen an einem Einkristall von der gleichen Dicke wie die Schicht, entspricht einer Gaußkurve mit maximaler Extinktion 5).

Eine amorphe Schicht oder eine Lösung mit der gleichen Flächendichte des selben Materials würde statt der maximalen Extinktion der kristallinen Schicht von 0.24 ($T = 57\%$) eine maximale Extinktion von $E = 5/3 = 1.66$ ($T = 2\%$) besitzen!

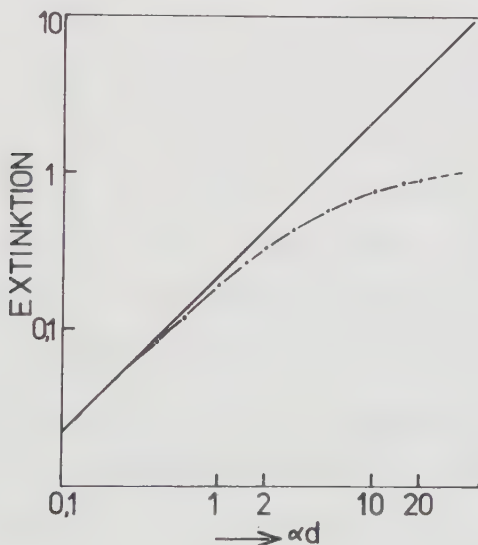


Abb.20 : Extinktionsverlauf der absorbierten Lichtkomponente entspr. Gl.(11) (strichpunktiert). Die durchgezogene Gerade entspricht Gl.(12).

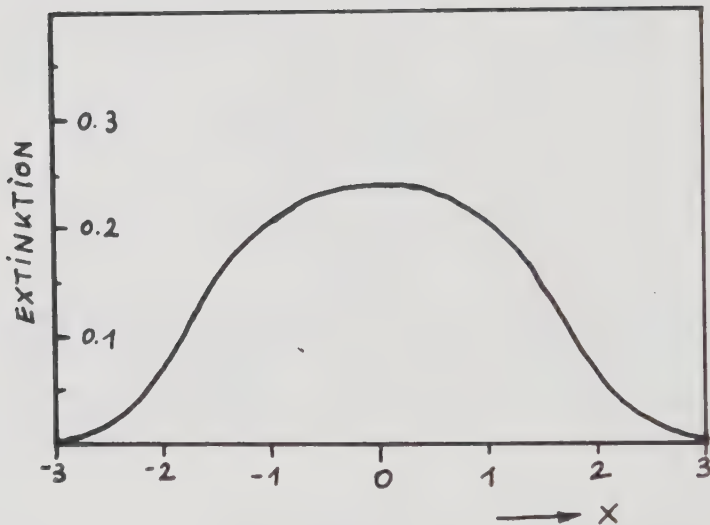


Abb.21 : Der obersten Kurve von Abb.16 entsprechende ($E_{2\max} = 5$) Linienform für den Fall völlig unorientierter Kristallite.

Es wird deutlich, daß bei völlig beliebiger Orientierung der Kristallite eine starke, polarisierte Absorptionsbande noch früher abgeschnitten wird, als im Fall der parallel zum Substrat orientierten Kristallite. Außerdem fehlen die für die Kurvenform bei orientierten Kristalliten typischen Schultern. Demnach wäre für eine Tetrazenschicht, die aus einer Monolage von unorientierten Kristalliten besteht und die dick genug ist, um bei 505 nm eine Extinktion von $\gtrsim 1$ aufzuweisen, die b-Komponente nur noch als sehr schwach ausgeprägte Schulter an der Absorptionskante zu erkennen. Da dies im Widerspruch

zu den experimentellen Spektren steht, kann darin eine weitere Bestätigung für die Vorstellung, daß die Schichten aus orientierten Kristalliten aufgebaut sind, gesehen werden.

Für mehrere übereinanderliegende Kristallitschichten gelten die gleichen Überlegungen wie für orientierte Kristallite. Die Form der Absorptionskurve einer Schicht von einer bestimmten Dicke kann sich also wieder mit der Zahl der Kristallitlagen stark verändern.

Die hier angestellten Überlegungen über das Absorptionsverhalten polykristalliner Schichten gelten nur unter der Voraussetzung, daß die mittleren Durchmesser D der Kristallite in der Schichtebene (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts) wesentlich größer als die Lichtwellenlänge λ sind. Sind beide Größen vergleichbar ($D \approx \lambda$), treten starke Beugungseffekte auf, die im nächsten Kapitel behandelt werden. Für $D \ll \lambda$ – die polykristalline Struktur ist dann in einem Lichtmikroskop nicht mehr zu erkennen – ergibt sich eine Mittelung über die einzelnen Komponenten der Absorption. Es gilt also $E_u = 1/2(E_a + E_b)$, d.h., die Extinktion für unpolarisiertes Licht ist der Mittelwert der Extinktionen der Davydov-Komponenten, unabhängig von Wellenlänge und Schichtdicke.

Da dieser letzte Fall im Allgemeinen bei polykristallinen Schichten, aber auch Pulvern oder Kristallsuspensionen, nicht erfüllt ist, muß angenommen werden, daß Unterschiede in Bandenlagen und Intensitäten zwischen Einkristallen und polykristallinen Proben auf rein optische Erscheinungen zurückzuführen sind. Erst wenn diese geklärt sind, können Rückschlüsse auf physikalische Eigenschaften des Materials selbst gezogen werden.

IV.3. Lichtbeugung

Im Gegensatz zu der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Absorptionskurvenform zeigen die polykristallinen Aufdampfschichten mit einer Dicke $\gtrsim 100$ nm, wenn ihre Extinktion in einem Spekralfotometer gemessen wird, an Stelle der von der b-Komponente herrührenden Schulter mit maximaler Extinktion 0.3 eine deutlich ausgeprägte Linie mit wesentlich höherer Extinktion. Bei dünnen Schichten liegt sie bei 520 nm. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt ihre Intensität zu und das Maximum verschiebt sich zu längeren Wellenlängen (Für $d \approx 300$ nm ist $\lambda_{\text{max}} = 535$ nm).

Auch die in der Literatur veröffentlichten Spektren zeigen diese Bande, die mit der b-polarisierten Davydov-Komponente identifiziert wurde^{6, 10, 31}). Katul und Zahlan haben die Verschiebung dieser Bande bis auf 600 nm bei einer Schichtdicke von etwa $1.5 \mu\text{m}$ beobachtet⁷⁾ und sie

als Beweis für die Existenz von Oberflächenexzitonen gewertet.

In Abb.22 sind experimentelle Spektren für verschiedene Schichtdicken zwischen ca. 100 und 300 nm, wie sie im Spektralfotometer Cary 17 ohne Veränderung des Strahlengangs gemessen wurden.

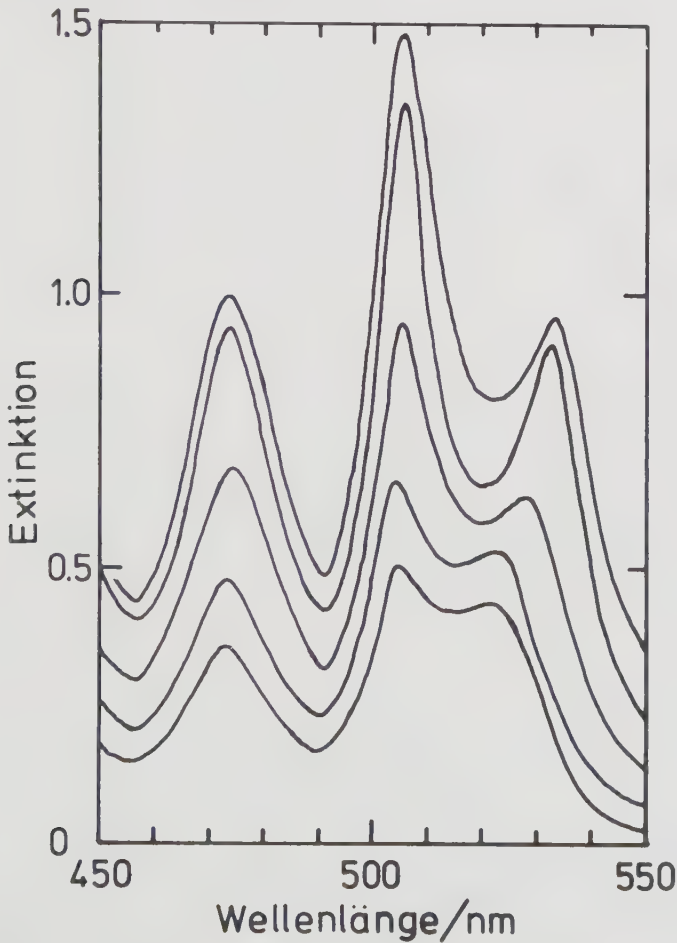


Abb.22 : Absorptionsspektren polykristalliner Schichten, mit dem Spektralfotometer gemessen.

Die Extinktion einer Probe ist definiert als

$$E = \log \frac{I_0}{I}, \text{ wobei } I_0 \text{ die auffallende Intensität}$$

und I die transmittierte Intensität ist. Zur transmittierten Intensität trägt das gesamte hinter der Probe vorhandene Licht bei, sofern es nicht nach Absorption wieder reemittiert wurde (Fluoreszenzlicht). Gestreutes oder abgebeugtes Licht muß dagegen zur transmittierten Intensität gezählt werden, um die wahre Absorption zu erhalten. Um jedoch den Einfluß von Fluoreszenzlicht auszuschalten wird in den üblichen Spektralfotometern das Meßlicht als möglichst paralleler Strahl geführt, so daß zu seiner Messung hinter der Probe eine Detektoranordnung mit sehr kleinem Öffnungswinkel verwendet werden kann.

Dadurch nimmt man in Kauf, daß gestreutes Licht ebenfalls nicht nachgewiesen wird, was zu einer virtuellen Extinktion führt. Da jedoch die Streuung an Inhomogenitäten an der Oberfläche oder im Volumen der Proben im Allgemeinen zu virtuellen Extinktionen führt, für die gilt⁴⁾

$$E_v \sim \nu^n \quad (13)$$

(ν : Frequenz, $2 < n < 4$), kann man ihren Anteil an der gesamten Extinktion feststellen, indem man sie außerhalb des Absorptionsbereichs mißt und dann **extrapoliert**. Dieser Streulichteinfluß tritt bei kalt aufgedampften Tetrazenschichten zum Teil sehr deutlich auf.

Schichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft wurden, zeigen jedoch eine besonders starke Streuwirkung für grünes Licht. Man kann sie mit dem bloßen Auge feststellen: Beobachtet man eine Schicht direkt gegen eine weiße Lichtquelle, erscheint sie rosa, beobachtet man sie gegen einen dunklen Hintergrund in der Nähe der Lichtquelle, wechselt die Farbe nach hellgrün. Da die Fluoreszenz von kristallinem Tetrazen ihr Maximum ebenfalls im selben Wellenlängenbereich hat, ist man versucht das grüne Licht für Fluoreszenz zu halten. Wegen der sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute von festem Tetrazen (~ 0.002) scheidet diese Möglichkeit aber aus.

Um den Einfluß der Lichtbeugung auf das Absorptionsspektrum zu bestimmen, wurde die Absorption einer Schicht mit den beiden Versuchsanordnungen von Abb.4 gemessen. Mit Anordnung (a), bei der aus dem parallelen Strahlenbündel des Meßlichts abg gebeugtes Licht nicht auf den Detektor fällt, wurde die ausgezogene Kurve von Abb.23 erhalten. Sie entspricht auch dem Spektrum, das von der selben Schicht mit dem Spektralfotometer erhalten wurde. Mit Anordnung (b) – das abg gebeugte Licht wird hier praktisch vollständig auf den Detektor fokussiert – ergab sich die gestrichelte Absorptionskurve. Sie hat nun den Verlauf, wie er nach Gl.(3) zu erwarten ist.

Im unteren Teil von Abb.23 ist der spektrale Verlauf der Intensität des abg gebeugten Lichts wiedergegeben (durchge-

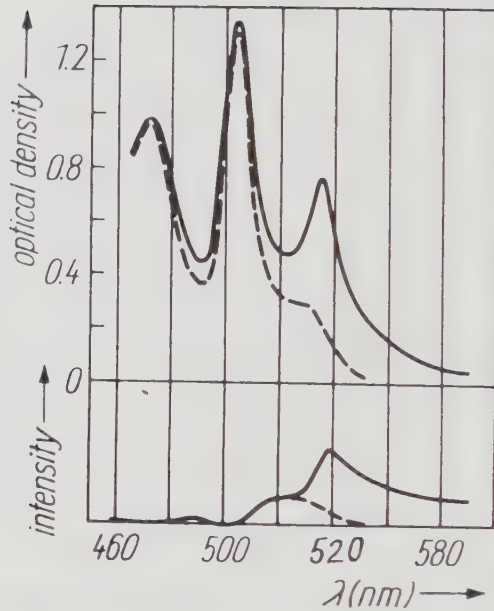


Abb.23 : Oberer Teil: Absorption einer 300 nm dicken Schicht. Durchgezogene Kurve: Gemessen mit Anordnung (a) von Abb.4. Gestrichelt: Gemessen mit Anordnung (b).
Unterer Teil: Spektraler Verlauf der abgebeugten Lichtintensität.

zogene Kurve), gemessen mit dem Spektralfotometer, das wie in II.3. beschrieben modifiziert wurde.

Für die Erklärung dieser abnormalen Beugungserscheinung können zwei Mechanismen herangezogen werden:

a.) Wirkung der Schicht als Amplitudengitter.

Im polarisierten Licht einer Wellenlänge, bei der die Absorption der beiden Davydov-Komponenten unterschiedlich ist, zeigt die Schicht im Mikroskop ein Muster, das durch die verschiedene Orientierung der Kristallite bezüglich der Polarisationsebene des Lichts entsteht. Da die Kristallitdurchmesser in der Größenordnung der Lichtwellenlänge sind, stellt die Schicht ein unregelmäßiges Beugungsgitter dar.

Der Ablenkwinkel hat wegen der Streuung der Kristallitdurchmesser keinen festen Wert, sondern das aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkte Licht befindet sich innerhalb eines Kegels, dessen Öffnungswinkel umso größer ist, je kleiner der mittlere Kristallitdurchmesser einer Schicht ist. Diese Überlegung gilt für beliebige Polarisationsrichtungen und deshalb auch für unpolarisiertes Licht, das aus zwei, zueinander senkrecht polarisierten Anteilen zusammengesetzt gedacht werden kann (obwohl dann die beugende Struktur im Mikroskop nicht sichtbar ist).

Eine quantitative Beschreibung der spektralen Verteilung der Streulichtintensität kann man auf folgende Weise erhalten:

Die Transmission von verschieden orientierten Kristalliten schwankt zwischen einem Minimalwert T_0 (E-Vektor

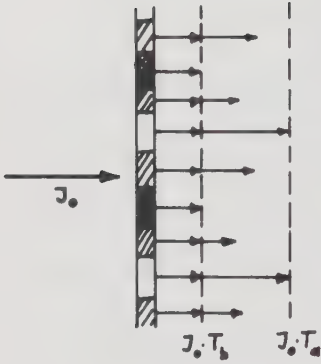


Abb.24

des Lichts ist parallel zur Richtung der stärker absorbierenden Davydov-Komponente) und einem Maximalwert T_a (E-Vektor parallel zur schwächeren Davydov-Komponente). Die minimale transmittierte Lichtintensität bildet nun zusammen mit dem gleich großen Teil der größeren Intensitäten einen

homogenen Untergrund, für den die beugende Struktur nicht existiert (siehe Abb.24). Von der Beugung betroffen ist nur der darüberhinausgehende Teil der größeren transmittierten Intensitäten, so daß die abgebeugte Intensität I_d proportional ist zur Differenz von maximaler und minimaler Transmission:

$$I_d = \beta I_0 \cdot |T_a - T_b| = \beta I_0 \cdot |10^{-E_a} - 10^{-E_b}| \quad (14)$$

β gibt die Beugungskraft einer Schicht an und hängt nur vom mittlern Kristallitdurchmesser ab. Zur Berechnung der Extinktion E_d unter Berücksichtigung der Beugung muß die abgebeugte Intensität von der transmittierten abgezogen werden:

$$I' = I - I_d = I_0 \left[\frac{10^{-E_a} + 10^{-E_b}}{2} - \beta |10^{-E_a} - 10^{-E_b}| \right] \quad (15)$$

$$E_d = \log \frac{I_0}{I'} = \log \left[\frac{10^{-E_a} + 10^{-E_b}}{2} - \beta |10^{-E_a} - 10^{-E_b}| \right]^{-1}$$

Mit dieser Gleichung läßt sich die Anhebung der von der b-Komponente herrührenden Schulter bei 520 nm, wie sie auch bei dünneren Schichten ($d \lesssim 100$ nm) auftritt, berechnen. Den neuerlichen Anstieg der scheinbaren Extinktion für $\lambda > 520$ nm kann man jedoch nicht erklären. Ebenfalls beschreibt Gl.(15) den experimentellen Verlauf der Streulichtintensität nur für $\lambda < 525$ nm. Für $\lambda > 525$ nm sollte sie dagegen wie der gestrichelte Kurventeil in Abb.23, unten, abnehmen.

Das starke Ansteigen der abgebeugten Lichtintensität im Bereich abnehmender Absorption, weist darauf hin, daß hier ein weiterer Mechanismus einsetzt, der nicht direkt von der Absorption verursacht wird, nämlich

b.) Die Wirkung der Schicht als Phasengitter

Jede Absorption verursacht, gemäß der Kramers-Kronig-Relation, eine Änderung des Brechungsindex. Auf der langwelligen Seite einer starken Absorptionsbande kommt es zu einem sehr drastischen Anstieg des Brechungsindex, wie er für Anthrazen auch gemessen wurde³²⁾. Ist die Absorption, wie es für das Absorptionsmaximum von Tetrazen der Fall ist, polarisiert, dann ist auch der Brechungsindex in dieser Polarisationsrichtung größer, als in der dazu senkrechten Richtung: das Material ist stark doppelbrechend.

Polarisiertes Licht, das benachbarte, verschieden orientierte Kristallite durchläuft, verläßt sie mit verschiedener

gegenseitiger Phasenlage und erleidet daher Interferenz und Beugung. Dies gilt mit dem gleichen Argument wie oben auch für unpolarisiertes Licht.

Die maximale Auslöschung des Lichts in der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung erfolgt dann für eine Phasendifferenz zwischen a- und b-polarisiertem Licht von $\Delta\varphi = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots$. Die Phasendifferenz ergibt sich zu:

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{d}{\lambda} (n_b - n_a) = 2\pi \frac{d}{\lambda} \Delta n \quad (16)$$

λ : Vakuumwellenlänge, d : Schichtdicke, n_a, n_b : Brechungsindizes für Polarisation parallel zu a- bzw. b-Achse. Ein Minimum für die geradlinig transmittierte Intensität, entsprechend einem Maximum der virtuellen Absorption, findet man dann bei den Wellenlängen

$$\lambda_1 = 2d \Delta n, \quad \lambda_2 = \frac{2}{3} d \Delta n, \quad \dots \quad (17)$$

Das virtuelle Absorptionsmaximum zeigt also mit zunehmender Schichtdicke eine Rotverschiebung, die allerdings unterproportional zu d ist, da Δn für größeres λ , also für größere Entfernung von der Absorptionskante, abnehmen wird.

Als experimenteller Wert für Δn ist nur 0.194 für die Natrium-D-Linie bekannt²⁷⁾. Demnach sollte das Maximum der virtuellen Absorption für eine Schichtdicke von $1.5 \mu\text{m}$ bei 589 nm liegen. Für eine Schichtdicke von 300 nm liegt das Bandenmaximum bei 535 nm, so daß sich für diese

Wellenlänge ein Wert für Δn von 0.9 berechnet. Damit läßt sich angeben, daß die virtuelle Absorptionsbande der 2. Ordnung ($\Delta\varphi = 3\pi$) bei $\lambda = 535 \text{ nm}$ für eine Schichtdicke von $d = 0.9 \text{ }\mu\text{m}$ zu finden sein sollte, die der 3. Ordnung für $d = 1.5 \text{ }\mu\text{m}$.

Ein experimenteller Nachweis für die nach Gl.(17) zu erwartende Verschiebung der virtuellen Banden findet sich in einer Arbeit von Katul und Zahlan⁷⁾. In Abb.25 ist die dort gezeigte Spektrographenaufnahme skizziert, die die Bandenlage in Abhängigkeit von der Schichtdicke wiedergibt. Auch die Beobachtung, daß die Banden nur bei Schichten auftreten, deren Kristallitdurchmesser in der Größenordnung von λ sind, während sie bei Schichten mit wesentlich größeren Kristalliten fehlen, stimmt mit dem hier angewendeten Modell überein, ebenso wie die beobachtete Abnahme der Bandenbreite für die zweite Ordnung.

Die Verschiebung der Wellenlänge des abgelenkten Lichts von grün über gelb nach orange-rot kann an keilförmigen Schichten (z.B. an Rändern von dickeren Schichten) sogar mit dem Auge gut beobachtet werden.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die hier beschriebenen Beugungsmechanismen nicht auf Inhomogenitäten in den Beträgen der optischen Materialkonstanten oder auf Oberflächenrauigkeit beruhen, die im allgemeinen als Voraussetzung für starke Streulichterscheinungen gelten³³⁾,

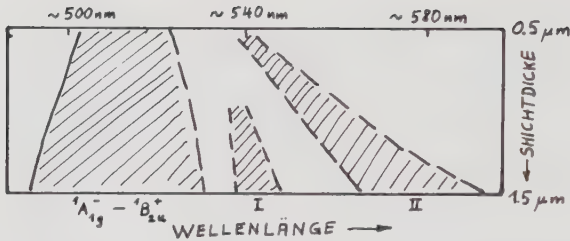


Abb.25 : Skizze einer Spektrographenaufnahme nach⁷⁾.

sondern nur durch die verschiedene Orientierung von optisch anisotropen Kristalliten entstehen, die in ihren optischen Konstanten völlig übereinstimmen.

Die beschriebene Rotverschiebung des Maximums der abgelenkten Intensität beruht zwar auf dem Schichtaufbau aus einer Monolage von Kristalliten, die nur noch um eine Achse gegeneinander verdreht sind. Aber auch bei beliebiger Kristallitorientierung wird auf Grund der Phasenverschiebungen Lichtbeugung entstehen. Das Maximum der abgelenkten Intensität sollte dann allerdings immer an der Stelle der höchsten Anisotropie des Brechungsindex zu finden sein.

V. Diffusion von Tripletexzitonen in amorphem Tetrazen.

V.1. Beschreibung des Verfahrens.

Die Bestimmung der Diffusionslänge l_D von Tripletexzitonen wurde nach einem Verfahren, das in³⁴⁾ bei der Anwendung auf Tetrazen-Einkristalle beschrieben ist, durchgeführt. Die Aufdampfschicht befindet sich dabei, in einer sog. Sandwich-Anordnung zwischen zwei teilweise transparenten Metallelektroden (Aluminium). Das durch eine Elektrode einfallende Licht, dessen Intensität je nach Wellenlänge verschieden schnell exponentiell mit der Eindringtiefe abnimmt, erzeugt zunächst Singletexzitonen.

Von diesen ist bekannt, daß sie in Tetrazen bei Raumtemperatur sehr schnell ($k_f \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$) durch Exzitonspaltung (oder "fission") in jeweils zwei Tripletexzitonen zerfallen^{35,36,42)}. Dies ist die wesentliche Ursache für die sehr kleine Fluoreszenzquantenausbeute der Singletfluoreszenz von kristallinem Tetrazen und die geringe Diffusionslänge der Singletexzitonen ($l_s = 100 \text{ \AA}$ ³⁷⁾). Daß dieser Vorgang auch in amorphem Tetrazen abläuft, wird dadurch bestätigt, daß keine wesentliche Zunahme der Singletfluoreszenz gegenüber dem kristallinen Zustand beobachtet wird. Gelangen die Tripletexzitonen durch Diffusion³⁸⁾ an den Metallkontakt, zerfallen sie mit einer Wahrscheinlichkeit, die bei 1 liegt in einer Charge-Transfer-Reaktion³⁹⁾ in ein Loch im Leitungsband

und die negative Spiegelladung im Metall. Liegt ein elektrisches Feld F an (betrachtete Elektrode positiv), kommt es in einem von der Feldstärke abhängigen, thermisch aktivierten Prozess⁴⁰⁾ zur Trennung der Ladungen, so daß sich die Löcher im Valenzband in Richtung des Felds bewegen und einen Strom

$$j = e \cdot \Psi(T, F) \cdot I \quad (18)$$

liefern. I ist hier der Fluß der an den Kontakt andiffundierenden Exzitonen. Er ergibt sich aus der Diffusionstheorie⁴¹⁾ zu

$$I = I_0 \frac{l_D}{l_a + l_D} \quad l_D \ll 1 \quad (19)$$

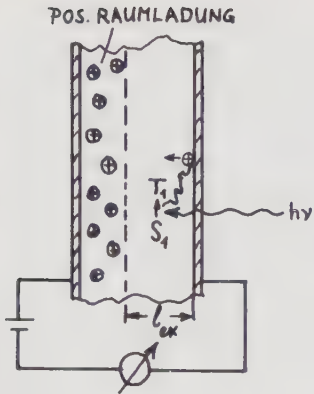
l_a : Absorptionslänge oder Eindringtiefe des Lichts
($1/e$ - Eindringtiefe)

l_D : Diffusionslänge der Tripletexzitonen

I_0 : Erzeugungsrate der Tripletexzitonen, proportional zum Photonenfluß.

d : Schichtdicke.

Trägt man $1/j$ gegen l_a auf, erhält man l_D als Abszissenabschnitt. l_a wird aus dem Absorptionsspektrum ermittelt. Da dies im Bereich der Absorptionskante wegen der unterschiedlichen Bandbreite von Spektralfotometer einerseits und Beleuchtungsmonochromator andererseits nur ungenau möglich ist, kann ein weiterer Wert für l_a aus dem Spektrum des Löcherstroms von der nichtbeleuchteten Elektrode (Frontelektrode negativ gepolt) erhalten werden.



Unter der Bedingung $l_D \ll d$ tritt es bei einer Wellenlänge auf, für die $l_a = d$ ist.

Die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten $D = l_D^2 / \tau$ benötigte Exzitonenlebensdauer τ wurde aus dem Abklingverhalten des Fotostroms bestimmt.

Abb.26 : Vorgang der Fotostromerzeugung

V.2. Einfluß von Raumladung auf Fotostromaktionsspektren.

Die Auswertung der Stromspektren nach dem oben beschriebenen Verfahren ist nur möglich, wenn der durch die Gleichungen (18) und (19) gegebene Zusammenhang nicht durch andere Einflüsse verändert wird. Die gerade bei amorphen Halbleitern zu erwartende hohe Dichte von Ladungsträger-Traps und die geringe effektive Löcherbeweglichkeit können jedoch zum Aufbau von positiver Raumladung innerhalb der Schicht führen. Kommt sie in die Größenordnung der Kondensatorladung, wird die Feldstärke am Kontakt abgeschirmt und die Injektionswahrscheinlichkeit für Ladungsträger $\varphi(T,F)$ nimmt ab.

Getrappte Ladungsträger können andererseits durch Wechselwirkung mit Exzitonen wieder befreit werden^{43,44,45)}.

Die Tiefe l_{ex} , bis zu der Exzitonen angeregt sind, hängt ab

von der Eindringtiefe des Lichts und der Exzitonendiffusionslänge. Mit zunehmender Eindringtiefe des Lichts nimmt deshalb die in der Schicht gespeicherte Raumladung ab, solange $l_a < d$. Bei den hier verwendeten dünnen Schichten ($d \approx 1 \mu\text{m}$) kann die gesamte in der Schicht gespeicherte Raumladung durch Variation von l_a innerhalb der p-Absorptionsbande sich ständig verändern und zu Verzerrungen der Stromspektren führen.

Sie können in statische, die auf Grund der Feldabschirmung am Kontakt entstehen, und dynamische, verursacht durch den zusätzlichen Strom während der Ladungsbefreiung, unterschieden werden. Die größten statischen Verzerrungen entstehen im Bereich des Absorptionsmaximums: Mit abnehmender Eindringtiefe kann die Raumladung so stark zunehmen, daß, trotz zunehmender Exzitonendiffusion am Kontakt, die Stromstärke abnimmt. An der Stelle des Absorptionsmaximums entsteht so ein Minimum im Fotostromspektrum, das von zwei Maxima auf den Flanken der Absorptionslinie begleitet wird. In dieser Weise verzerrte Stromspektren wurden kürzlich von Maruyama und Iwasaki³¹⁾ und Sakurai und Hayakawa⁶⁾ veröffentlicht.

Bei dem von Maruyama und Iwasaki gemessenen Stromspektrum eines amorphen Tetrazenfilms fallen die Positionen der Scheinmaxima zusammen mit den "Davydov-Komponenten" bei 504 und 527 nm, wie sie diese Autoren aus Absorptionsmessung an einer polykristallinen Schicht ermittelten

(Die 527 nm Komponente ist allerdings die durch Lichtbeugung verursachte Linie, vergl. IV.3.). Es wurde deshalb angenommen, das Stromspektrum zeige eine Davydov-Aufspaltung, obwohl diese im entsprechenden Absorptionsspektrum (dem der amorphen Schicht) völlig fehlt.

Die dynamischen Verzerrungen hängen ab von Geschwindigkeit und Richtung des Wellenlängenvorschubs. Bei der Aufzeichnungsrichtung von kleineren zu größeren Wellenlängen hin entsteht an der Absorptionskante eine Schulter, die umso deutlicher ist , je höher die Vorschubgeschwindigkeit. Bei umgekehrter Aufzeichnungsrichtung fehlt sie, da sich im Bereich schwacher Absorption keine Raumladung aufbaut.

Die Raumladungseinflüsse waren bei verschiedenen Proben unterschiedlich, abhängig von Herstellungsbedingungen und Alter der Proben. Aber auch von Proben, die hohe Trap-Dichten zeigen, können unverzerrte Fotostromaktionspektren erhalten werden, wenn sie mit einem zweiten Strahl von nur schwach absorbiertem Licht (z.B. He-Ne-Laser) beleuchtet werden, so daß im ganzen Volumen eine gleichmäßige Exzitonendichte erzeugt wird. Auf diese Weise wird die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger erhöht und der Aufbau von Raumladung verhindert.

Ob der Abbau der Raumladung vollständig ist, kann geprüft werden 1.) durch Variation der Intensität des schwach absorbierten Lichts, die keine Veränderung der statischen

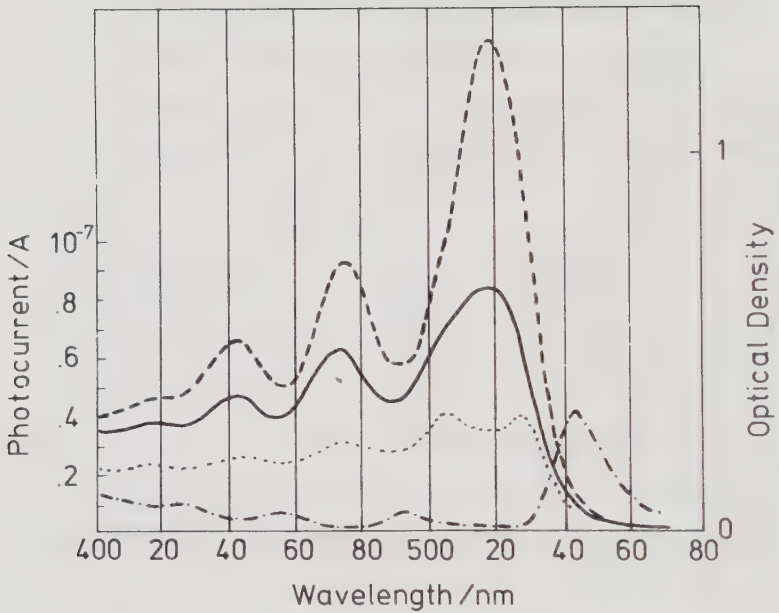


Abb.27 : Durchgezogene Kurve: Fotostromspektrum einer amorphen Schicht (Dicke: $1.7 \mu\text{m}$, $U = 10 \text{ V}$), normiert auf konstanten Photonenfluß.
Strichpunktiert: Löcherstrom vom nichtbeleuchteten Kontakt (10-fach vergrößert).
Gepunktet: Beispiel für ein durch Raumladungseinfluß verzerrtes Stromspektrum.
Gestrichelt: Absorptionsspektrum einer 300 nm dicken, amorphen Schicht.

Stromstärke bewirken darf. 2.) Durch das Ausbleiben der dynamischen Verzerrung auch bei schnellem Wellenlängenvorschub und 3.) durch Prüfung des linearen Zusammenhangs zwischen Fotostrom und Lichtintensität. Abb.27 zeigt den gleichsinnigen Verlauf von unverzerrtem Stromspektrum (durchgezogene Kurve) und Absorptionsspektrum (gestrichelt).

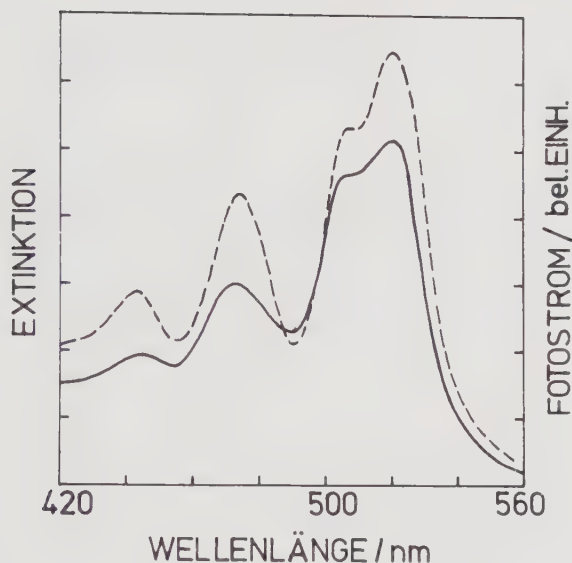


Abb.28 : Fotostromspektrum einer polykristallinen Schicht (durchgezogen) und der Mittelwert der Davydov-Komponenten der Kristallabsorption (gestrichelt)

Ein Beispiel für ein statisch verzerrtes Spektrum ist eingezeichnet (gepunktet). Das strichpunktierte Spektrum ist der bei umgekehrter Polarität vom nicht beleuchteten Kontakt injizierte Löcherstrom, der sich gegensinnig zur Absorption verhält.

In Abb.28 ist das Fotostromaktionsspektrum einer polykristallinen Schicht, die wegen der offenbar geringeren Trapdichte keine Raumladungseinflüsse zeigte, wiedergegeben. Zum Vergleich ist der Mittelwert der Davydov-Komponenten des Absorptionsspektrums eingetragen. Die Übereinstimmung der Bandenmaxima ist sehr gut. Daraus kann geschlossen werden, daß die Bandenlage der O-O-Übergangs-

Komponenten und damit auch die Davydov-Aufspaltung der monoklinen Kristallite der Aufdampfschichten die gleiche wie bei Einkristallen ist.

Die Messung von Fotostromaktionsspektren ist deshalb eine geeignete Methode, um die Schwierigkeiten der genauen Bestimmung der Bandenlagen, die bei der optischen Messung an polykristallinen Schichten auftreten, zu umgehen.

V.3. Ergebnisse

Die für die Auftragung von Abb.29 benützten Stromwerte wurden an Stellen des Fotostromspektrums mit horizontaler Tangente abgelesen, da dort der Einfluß der spektralen Bandbreite des Monochromators (5 nm) am geringsten ist. Der Wert $l_a = 1.7 \mu\text{m}$ bei 543 nm wurde aus dem Maximum des Stromes von der Rückelektrode bestimmt. Dieses direkte Verfahren liefert verlässlichere Werte als die Bestimmung von l_a aus dem Absorptionsspektrum im Bereich der Absorptionskante.

Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse ergibt sich ein Wert für die Tripletexzitonendiffusionslänge von

$$l_D = (100 \pm 25) \text{ nm} \quad .$$

Dieser Wert entspricht auch dem Mittelwert aus Messungen an verschiedenen Proben, bei denen jeweils nur die Ströme

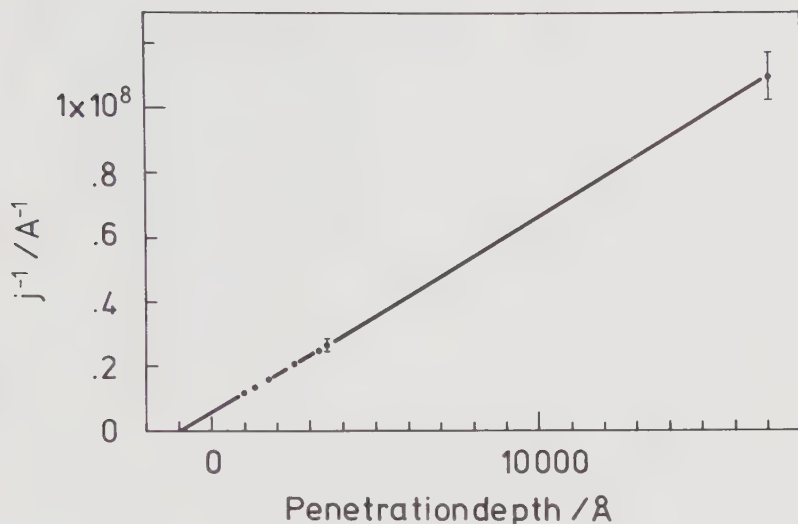


Abb.29 : Kehrwert des normierten Fotostroms gegen die Eindringtiefe des Lichts aufgetragen. Der negative Abszissenabschnitt entspricht nach Gl.(19) der Diffusionslänge l_D .

im Absorptionsmaximum und für $l_a = d$ zur Auswertung benutzt wurden.

Das Abklingverhalten der Fotoströme nach Beendigung der Beleuchtung wurde auf zwei Arten bestimmt. Bei der ersten wurde der Strahl eines Argon-Ionen-Lasers ($\lambda = 514$ oder 457 nm) mit Hilfe einer Pockelszelle geschaltet. Die Schaltzeit (10% auf 90% der Intensität) betrug dabei etwa $4 \mu s$. Die Fotoströme zeigten dabei folgendes Verhalten:

Nach dem Einschalten des Lichts folgt der Strom dem Anstieg

der Lichtintensität. Ist die Dauer des Lichtimpulses kurz ($10 \mu\text{s}$), dann ist die Abfallszeit des Stromes - innerhalb der Genauigkeit der Zeitauflösung - identisch mit derjenigen der Lichtintensität ($4 \mu\text{s}$). Daraus kann die Abfallszeit des Stromes abgeschätzt werden zu $\lesssim 1 \mu\text{s}$. Diese Beobachtung ist unabhängig von der angelegten Feldstärke und der Wellenlänge (514 oder 457 nm), ist also nicht beeinflusst von Transitzeiten oder von der Eindringtiefe des Lichts ($l_a(514 \text{ nm}) = 115 \text{ nm}$, $l_a(457 \text{ nm}) = 340 \text{ nm}$).

Bei einem zweiten Versuch wurde der 40 ns - Impuls eines Rubinlasers ($\lambda = 694 \text{ nm}$) zur Anregung benützt (Abb.30). Nach einem sehr steilen Stromanstieg ergab sich ein anfänglich exponentieller Abfall mit

$$\tau' = (0.6 \pm 0.1) \mu\text{s} \quad .$$

Dieser Stromabfall kann im Prinzip durch drei Parameter bestimmt sein: 1. Ladungsträger-Transitzeit, 2. Ladungsträger-Einfangzeit und 3. Lebensdauer der Exzitonen, die die Ladungsträger erzeugen. Die erste Möglichkeit scheidet aus, da keine Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke festgestellt wurde. Da bei der verwendeten Probe keine Einflüsse von Raumladung festgestellt wurden (die lineare Abhängigkeit des Stromes von der Lichtintensität wurde mit dem Ar-Ionen-Laser für alle auftretenden Stromstärken geprüft), kann angenommen werden, daß Ladungs-

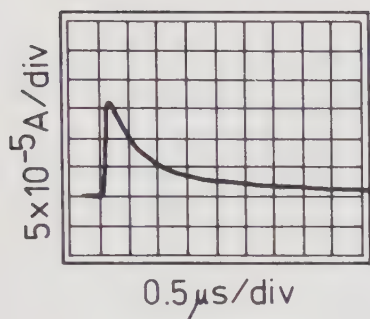


Abb.30: Stromverlauf bei Anregung mit dem Rubin-laser

trägereinfang nur eine geringe Rolle spielt. τ' kann daher gleichgesetzt werden mit der Lebensdauer τ der freien Tripletexzitonen. Sollte τ' doch einen durch Ladungsträgereinfang bestimmten Wert darstellen, dann gilt $\tau < \tau'$. Der unten berechnete Wert für D stellt dann einen unteren Grenzwert dar.

Aus den experimentellen Werten für l_D und τ ergibt sich der Diffusionskoeffizient der Tripletexzitonen zu

$$D = (1.6 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

bei Zimmertemperatur.

Die gesamte Lebensdauer der Exzitonen setzt sich zusammen aus den Lebensdauern für freie und getrappte Exzitonen. Der in Abb.31 dargestellte Stromverlauf tritt ein, wenn ein relativ langer (1 ms) und intensiver ($\sim 10 \text{ mW}$) Lichtimpuls der 514 nm -Linie des Argon-Ionen-Lasers benutzt wird. Dem schnellen Stromanstieg bei Beginn des Lichtimpulses folgt ein langsamer Anstieg während der Belichtungsdauer. Beim Abschalten des Lichts erfolgt ebenfalls zuerst ein sehr schneller Stromabfall (gleiche Abfallszeit wie die Lichtintensität), dessen Amplitude dem des schnellen Anstiegs entspricht, gefolgt von einem langsamen weiteren Abfall ($\sim 1 \text{ ms}$). Wird die Impulsdauer

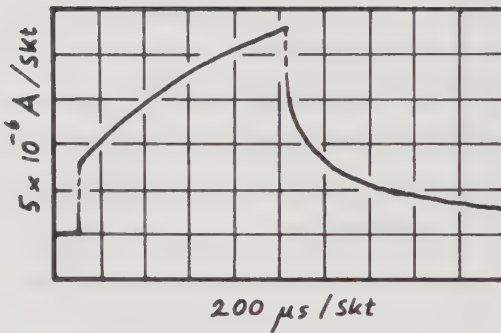


Abb.31 : Zeitlicher Stromverlauf bei Anregung mit Ar-Ionen-Laser. Impulsdauer des Lichts: 10 ms.

verkürzt, bleibt das Anstiegsverhalten und der schnelle Abfall völlig unverändert. Neben dem dann früheren Einsatzzpunkt des Abfalls nimmt auch der Anfangswert des langsamen Abfalls immer mehr ab, bis er bei den oben erwähnten kurzen Lichtimpulsen ($10 \mu\text{s}$) völlig verschwindet.

Dieses Verhalten soll qualitativ durch folgende Vorstellung interpretiert werden: Der langsame Stromanstieg wird verursacht durch die während der Beleuchtungsdauer zunehmende Dichte an getrappten Exzitonen, die nach ihrer Wiederbefreiung Ladungsträger injizieren. Während der schnelle Anteil des Stromabfalls die Abnahme der Dichte der freien Exzitonen wiedergibt, wird der langsame Anteil durch die Lebensdauer der getrappten Exzitonen bestimmt. Ihre Lebensdauer sollte demnach ca. 1 - 2 ms betragen. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der an Tetrazenmolekülen, die in einer festen Lösung isoliert sind, gemessene (8 ms)⁴⁶⁾.

V.4. Vergleich der Diffusion von Tripletexzitonen in kristallinem und amorphem Tetrazen

Die Exzitonendiffusion in kristallinem Tetrazen ist stark anisotrop. Der Diffusionskoeffizient innerhalb der a-b-Ebene wurde experimentell zu $D_{ab} \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 47) abgeschätzt, in c'-Richtung beträgt er nur $D_{c',c} \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 34). Beide Werte können nicht direkt zum Vergleich mit dem Diffusionskoeffizienten in amorphem Tetrazen herangezogen werden, der eine isotrope Größe ist. Ein Vergleich erscheint jedoch sinnvoll mit einem polykristallinen Modellzustand, der aus beliebig orientierten Kristalliten aufgebaut ist, ohne daß die Korngrenzen die Exzitenenbewegung in irgend einer Weise beeinflussen. Die a-b-Ebenen der Kristallite bilden dann mit einer gegebenen Richtung z beliebige Winkel α . Die Diffusionslänge in z-Richtung ist dann $l_z = l_{ab} \cdot \cos \alpha$, der Diffusionskoeffizient

$$D_z = \frac{l_z^2}{\tau} = \frac{l_{ab}^2 \cdot \cos^2 \alpha}{\tau} \quad (20)$$

Mittelung über alle α führt zu

$$\bar{D}_z = \frac{1}{2} \frac{l_{ab}^2}{\tau} = \frac{1}{2} D_{ab} \quad (21)$$

Der Vergleich mit $\bar{D}_z$ liefert, daß der Diffusionskoeffizient von freien Tripletexzitonen beim Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand etwa um den Faktor 30 abgenommen hat, also in einer noch vergleichbaren

Größenordnung liegt. Dies macht deutlich, daß die ungestörte Gitterperiodizität nicht die unbedingte Voraussetzung für die Energieübertragung durch Exzitonen darstellt. Der Grund, warum dies für Tetrazen gilt, während z.B. für Benzophenon ein Rückgang der Diffusionsgeschwindigkeit für $n \pi^*$ -Exzitonen beim Übergang vom Einkristall zum glasartigen Zustand von mindestens drei Größenordnungen beobachtet wurde^{2, 3)}, liegt darin, daß beim Tetrazenmolekül die Anregungsenergie nicht auf eine bestimmte funktionelle Gruppe des Moleküls lokalisiert ist. Wegen der nur geringen Unterschiede in der Nahordnung zwischen amorphem und kristallinem Zustand ändert sich die Überlappung der π -Wellenfunktionen nur unwesentlich und damit sind auch ähnliche Voraussetzungen zur Energieübertragung zwischen benachbarten Molekülen gegeben.

Der Rückgang des Diffusionskoeffizienten gegenüber dem Kristall kann durch die Bildung einer großen Dichte von verschieden tiefen Haftstellen für Tripletexzitonen verstanden werden. Ob ihre Bewegung noch durch einen thermisch aktivierten Diffusionsvorgang oder besser durch Perkolation beschrieben wird können erst weitere Messungen, besonders der Temperaturabhängigkeit, zeigen.

VI. Zusammenfassung

Es wurden die Strukturen von im Hochvakuum aufgedampften Tetrazenfilmen in Abhängigkeit von Substrattemperatur und -Material untersucht. Bei Zimmertemperatur aufgedampfte Schichten sind polykristallin. Elektronenbeugungsaufnahmen ergaben, daß die Kristallite mit großer Wahrscheinlichkeit monokline Symmetrie besitzen, im Gegensatz zu makroskopischen Einkristallen, für die ein triklinen Gitter angenommen wird.

Auf allen verwendeten Substratmaterialien wachsen die Schichten bei Zimmertemperatur bis zu einer Dicke von mindestens $1.5 \mu\text{m}$ als Monolage von gleich dicken, mit ihren (001)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche orientierten Kristalliten auf.

Bei Substrattemperaturen unter 200 K aufgedampfte Schichten können auf Grund der Elektronenbeugungsbilder und des Absorptionsspektrums, in dem die Davydov-Komponenten fehlen, als amorph bezeichnet werden. Diese Struktur ist bei Zimmertemperatur und auch bei Tempern bis mindestens 100°C stabil. Bei unter 150 K aufgedampften Schichten kann ein noch höherer Grad der Unordnung festgestellt werden, der jedoch für $T > 170 \text{ K}$ ausheilt, so daß wieder die stabile amorphe Modifikation entsteht.

Das ungewöhnliche optische Verhalten der Schichten konnte zurückgeführt werden auf die bekannten Eigenschaften von Tetrazen-Einkristallen. Dazu mußten die Absorption von unpolarisiertem Licht in Zusammenhang mit dem Schichtaufbau und stark wellenlängenabhängige Beugungserscheinungen, die durch die Wirkung der Schichten sowohl als Amplituden- wie auch als Phasengitter erklärt werden konnten, berücksichtigt werden.

An den amorphen Schichten wurden Fotostromaktionsspektren gemessen. Sie geben, wenn sie nicht durch Raumladungseinflüsse verzerrt sind, ein Abbild des Absorptionsspektrums und können deshalb dazu dienen, die bei Absorptionsmessungen auftretenden Unsicherheiten der Bestimmung der Bandenlagen polykristalliner Schichten zu umgehen.

Aus den Fotostromaktionsspektren und den Absorptionsspektren konnte die Diffusionslänge von Tripletexzitonen in amorphem Tetrazen zu

$$l_D = (100 \pm 25) \text{ nm}$$

bestimmt werden. Aus dem Abklingverhalten des Stroms ergab sich eine Lebensdauer der freien Tripletexzitonen von

$$\tau = (0.6 \pm 0.1) \mu\text{s}$$

Daraus kann der Diffusionskoeffizient der freien Tripletexzitonen zu

$$D = (1.6 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

berechnet werden. Er unterscheidet sich von dem vergleichbaren Wert für den Einkristall um ungefähr einen Faktor 30.

Literaturverzeichnis

- 1) L.Kevan, Int.J.Radiat.Phys.Chem. 6 , 297 (1974)
- 2) T.F.Hunter, R.D.Mc Alpine and R.M.Hochstrasser,
J.Chem.Phys. 50 , 1140 (1969)
- 3) L.M.Peter and G.Vaubel, phys.stat.sol.(b) 58 , 593 (1973)
- 4) H.H.Perkampus, Z.phys.Chem. NF 13 , 278 (1957)
- 5) H.H.Perkampus, Z.phys.Chem. NF 19 , 206 (1959)
- 6) T.Sakurai and S.Hayakawa, Jap.J.Appl.Phys. 13 ,
1733 (1974)
- 7) J.Katul and A.B.Zahlan, Phys.Rev.Letters 6 , 101 (1961)
- 8) H.Ohigashi, I.Shirotnani, H.Inokuchi and S.Minomura,
Mol.Cryst. 1 , 463 (1966)
- 9) T.T.Nakashima and H.W.Offen, J.Chem.Phys. 48 , 4817 (1968)
- 10) Y.Maruyama and N.Iwasaki, Chem.Phys.Letters 24 ,
26 (1974)
- 11) Y.Kamura, I.Shirotnani, H.Inokuchi and Y.Maruyama,
Chemestry letters (Japan 1974), 627
- 12) H.Müller, H.Baessler and G.Vaubel, Chem.Phys.Letters 29 ,
102 (1974)
- 13) W.Riemer and J.V.Hardy, phys.stat.sol.(a) 14 , 473 (1972)
- 14) J.M.Robertson, V.C.Sinclair and J.Trotter, Acta Cryst. 14 ,
697 (1961)
- 15) R.B. Campbell and J.M.Robertson, Acta Cryst. 15 ,
289 (1962)
- 16) E.Hertel und H.W.Bergk, Z.phys.Chem. B 33 , 319 (1936)
- 17) A.F.Prikhot'ko and A.F.Skorobogat'ko, Soviet Physics-
Solid State 7 , 1017 (1965)

- 18) A.F.Prihot'ko and A.F.Skorobogat'ko, Opt.Spektr. 20 ,
33 (1966)
- 19) G.Vaubel and H.Baessler, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 12 ,
39 (1970)
- 20) M.R.Philpott, private Mitteilung
- 21) P.C.Fan, D.C.Larson and M.M.Labes, Thin solid Films 12 ,
S3 (1972)
- 22) E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons, New York 1964
- 23) J.R.Platt, J.Chem.Phys. 17 , 484 (1949)
- 24) A.S.Davydov, Theory of Molecular Excitons, McGraw Hill,
New York 1962
- 25) J.B.Birks, Organic Molecular Photophysics, London , S.517
- 26) M.R.Philpott, J.Chem.Phys. 50 , 5117 (1965)
- 27) A.Bree and L.E.Lyons, J.Chem.Soc.(1960), 5206
- 28) L.E.Lyons and G.C.Morris, J.Chem.Soc.(1965), 2764
- 29) J.Tanaka, Bull.Chem.Soc.Japan 38 , 86 (1965)
- 30) J.Preuß und V.Zanker, Z.Naturforsch. 29a , 352 (1974)
- 31) Y.Maruyama and N.Iwasaki, J.Non-Crystalline Solids 16 ,
399 (1974)
- 32) G.C.Morris and M.G.Sceats, Chem.Phys. 1 , 376 (1973)
- 33) I.Filinski, phys.stat.sol.(b) 19 , 577 (1972)
- 34) G.Vaubel and H.Kallmann, phys.stat.sol. 35 , 789 (1969)
- 35) N.E. Geacintov, M.Pope and H.Kallmann, J.Chem.Phys. 45 ,
2639 (1966)
- 36) N.E.Geacintov, M.Pope and F.Vogel, Phys.Rev.Letters 22 ,
593 (1969)
- 37) G.Vaubel and H.Baessler, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 12 ,
47 (1970)

- 38) H.Killesreiter and R.Braun, phys.stat.sol.(b) 48 ,
201 (1971)
- 39) H.Killesreiter and H.Baessler, Chem.Phys.Letters 11 ,
411 (1971)
- 40) J.Singh and H.Baessler, phys.stat.sol.(b) 63 ,
425 (1974)
- 41) B.J.Mulder, Phil.Rev.Repts.Suppl. 4 , (1968)
- 42) M.Pope, N.E.Geacintov and F.Vogel, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 6 ,
83 (1969)
- 43) A.Many, J.Levinson and I.Teucher, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 5 ,
121 (1968)
- 44) L.Peter and G.Vaubel, phys.stat.sol.(b) 48 , 587 (1971)
- 45) J.Kalinowski and J.Godlewski, Acta phys.polon. A46 ,
523 (1974)
- 46) J.B.Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, London S.182
- 47) R.R.Alfano, S.L.Shapiro and M.Pope, Opt.Comm. 9 ,
388 (1973)

Herrn Prof.Dr.H.Bäßler danke ich herzlich für die Ermöglichung dieser Arbeit und seine stets hilfsbereite und hilfreiche Unterstützung.

Meinen Kollegen, den Diplom-Physikern H.Müller, B.Reimer und P.Schlotter danke ich für freundschaftliche Hilfe und viele anregende Diskussionen.

Allen Angestellten des Phys.-Chem. Instituts bin ich zu Dank verpflichtet, denn ohne ihre Arbeit wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Lebenslauf

Wilfried Hofberger, geb. am 3.1.1944 in München

Eltern: Franz Hofberger, Schreinermeister und
seine Frau Sabine, geb. Dümig, Postfach-
arbeiterin

1950 - 1954 Volksschule in München
1954 - 1963 Oberrealschule an der Frühlingsstraße,
München, Abitur

WS 1963/64 Beginn des Physik-Studiums an der
TU-München

Sept. 1965 Vordiplom

Apr. 1967 - Jan. 1969 Anfertigung der Diplomarbeit unter An-
leitung von Prof. Dr. P. Kienle im Institut
für Tieftemperaturforschung der
Bayer Akademie der Wissenschaften, Garching

Jan. 1970 Hauptdiplom, TU-München

Juli 1970 Beginn einer Doktorarbeit unter Anleitung
von Prof. Dr. J. Voitländer am Phys.-Chem.
Institut der Universität Marburg

Mai 1971 Nach dessen Rückgang nach München, Beginn
der Arbeit am hier vorliegenden Thema
unter Anleitung von Prof. Dr. H. Bäßler

Juli 70 - Juni 71 Verwalter einer wiss. Assistentenstelle
Seit Juli 71 Wiss. Angestellter

Seit Dezember 1973 bin ich mit Charlotte, geb. Brill, verhei-
ratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren

Bäßler, Brenig, Dransfeld, Fünfer, Kaiser, Kienle, Kuhn,
Lüscher, Lüst, Luchner, Mang, Maier-Leibnitz, Mößbauer,
Riehl, Sauer, Wiedemann

